

SÉRIE A, N° 641.

N° D'ORDRE :  
1380.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Ch. MAUGUIN.

1<sup>re</sup> THÈSE. — LES AMIDES BROMÉES-SODÉES ET LEUR RÔLE DANS LA  
(TRANSPOSITION D'HOFMANN.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Juin 1910, devant la Commission d'Examen

|             |                      |
|-------------|----------------------|
| MM. HALLER, | <i>Président.</i>    |
| WALLERANT,  | } <i>Examineurs.</i> |
| LESPIEAU,   |                      |

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910







SÉRIE A, N° 641.

N° D'ORDRE :  
1380.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Ch. MAUGUIN.

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — LES AMIDES BROMÉES-SODÉES ET LEUR RÔLE DANS LA  
TRANSPOSITION D'HOFMANN.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Soutenues le 21 Juin 1910, devant la Commission d'Examen



|             |                      |
|-------------|----------------------|
| MM. HALLER, | <i>Président.</i>    |
| WALLERANT,  | { <i>Examineurs.</i> |
| LESPIEAU,   |                      |

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

|                                 |                               |                                                   |
|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
|                                 | MM.                           |                                                   |
| <b>Doyen</b> .....              | P. APPELL, Professeur ..      | Mécanique rationnelle.                            |
| <b>Doyen honoraire</b> .....    | G. DARBOUX .....              | Géométrie supérieure.                             |
| <b>Professeurs honoraires.</b>  | L. TROOST.                    |                                                   |
|                                 | CH. WOLF.                     |                                                   |
|                                 | J. RIBAN.                     |                                                   |
|                                 | LIPPMANN.....                 | Physique.                                         |
|                                 | BOUTY.....                    | Physique.                                         |
|                                 | BOUSSINESQ.....               | Physique mathématique et Calcul des probabilités. |
|                                 | PICARD.....                   | Analyse supérieure et Algèbre sup.                |
|                                 | H. POINCARÉ.....              | Astronomie mathématique et Mécanique céleste.     |
|                                 | Y. DELAGE.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                                 | G. BONNIER.....               | Botanique.                                        |
|                                 | DASTRE.....                   | Physiologie.                                      |
|                                 | KÖNIGS.....                   | Mécanique phys. et expérimentale.                 |
|                                 | VÉLAIN.....                   | Géographie physique.                              |
|                                 | GOURSAT.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                                 | CHATIN.....                   | Histologie.                                       |
|                                 | HALLER.....                   | Chimie organique.                                 |
|                                 | JOANNIS.....                  | Chimie (Enseignement P. C. N.).                   |
| <b>Professeurs</b> .....        | JANET.....                    | Physique (Enseignement P. C. N.)                  |
|                                 | WALLERANT.....                | Minéralogie.                                      |
|                                 | ANDOYER.....                  | Astronomie physique.                              |
|                                 | PAINLEVÉ.....                 | Mathématiques générales.                          |
|                                 | HAUG.....                     | Géologie.                                         |
|                                 | TANNERY.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                                 | RAFFY.....                    | Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.            |
|                                 | HOUSSAY.....                  | Zoologie.                                         |
|                                 | H. LE CHATELIER.....          | Chimie.                                           |
|                                 | Gabriel BERTRAND.....         | Chimie biologique.                                |
|                                 | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale.                                |
|                                 | CAULLERY.....                 | Zool. (Évolution des êtres organisés).            |
|                                 | C. CHABRIÉ.....               | Chimie appliquée.                                 |
|                                 | G. URBAIN.....                | Chimie.                                           |
|                                 | BOREL.....                    | Théorie des fonctions.                            |
|                                 | MARCHIS.....                  | Aviation.                                         |
|                                 | Jean PERRIN.....              | Chimie physique.                                  |
|                                 | N.....                        | Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.         |
|                                 | PUISEUX.....                  | Mécanique et Astronomie.                          |
|                                 | LEDUC.....                    | Physique.                                         |
|                                 | MATRUCHOT.....                | Botanique.                                        |
|                                 | MICHEL.....                   | Minéralogie.                                      |
| <b>Professeurs adjoints</b> ... | G. PRUVOT.....                | Anatomie comparée.                                |
|                                 | HÉROUARD.....                 | Zoologie.                                         |
|                                 | Léon BERTRAND.....            | Géologie.                                         |
|                                 | Rémy PERRIER.....             | Zoologie (Enseignement P. C. N.).                 |
|                                 | MOLLIARD.....                 | Physiologie végétale.                             |
|                                 | COTTON.....                   | Physique.                                         |
| <b>Secrétaire</b> .....         | A. GUILLET.                   |                                                   |

A

MES PARENTS.

---

A

MONSIEUR L.-J. SIMON.

Témoignage de profonde affection.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

A

MONSIEUR LESPIEAU,

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE  
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Respectueux hommage.



---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

LES

## AMIDES BROMÉES-SODÉES

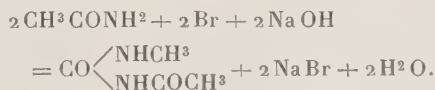
ET LEUR RÔLE DANS LA

TRANSPOSITION D'HOFMANN.

---

### INTRODUCTION.

LA TRANSPOSITION D'HOFMANN. — En 1881, Hofmann, étudiant l'action du brome et de la soude sur l'acétamide, obtint l'acétylméthylurée (1) conformément à l'équation suivante :



Ce résultat était assez inattendu. Mais l'expérience ne laissait aucun doute: le nouveau corps est dédoublé par l'acide chlorhydrique en méthylurée et acide acétique; sa synthèse peut être faite en condensant la méthylurée avec l'anhydride acétique. Sa constitution est donc certaine.

---

(1) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XIV, 1881, p. 2725.

2<sup>mol</sup> d'acétamide prennent part à sa formation, mais alors que l'une d'elles a gardé son groupement acétyl inaltéré, l'autre a subi une *transposition* singulière amenant l'atome d'azote entre les radicaux — CO et — CH<sup>3</sup>.

La liaison nouvelle de l'azote avec le groupe méthyl se manifeste expérimentalement par un dégagement de méthylamine NH<sup>2</sup> CH<sup>3</sup> quand on chauffe l'acétylméthylurée avec de la potasse concentrée.

Hofmann a d'ailleurs montré qu'on pouvait obtenir directement cette méthylamine (<sup>1</sup>), avec un excellent rendement, en effectuant l'attaque de l'acétamide par le brome et la soude dans des conditions convenables.

Rien dans les propriétés connues de l'acétamide ne pouvait faire prévoir ces résultats remarquables.

L'acétamide s'obtient en condensant l'acide acétique (ou ses dérivés) avec l'ammoniaque; elle redonne ces deux produits par hydrolyse. Il est donc certain qu'elle renferme le groupement acétyl et que le radical - CH<sup>3</sup> y est lié au carbonyle, non à l'azote.

Le nouveau mode de liaison réalisé dans l'acétylméthylurée et la méthylamine ne peut être que le résultat d'une *migration* qui s'est produite au cours de l'action du brome et de la soude.

Il apparut tout de suite comme évident à Hofmann que l'acétylméthylurée ne devait pas être le produit immédiat de l'action du brome et de la soude sur l'acétamide.

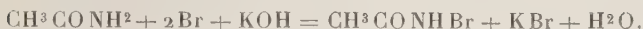
D'autres substances moins faciles à saisir devaient se produire d'abord, dont l'étude pouvait seule fournir quelque renseignement sur le mécanisme de la nouvelle réaction.

En variant un peu les conditions expérimentales, Hofmann put isoler un premier terme très intéressant, magnifiquement cristallisé, *l'acétamide bromée*, formée d'après

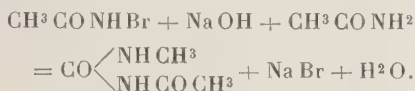
---

(<sup>1</sup>) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 411.

l'équation suivante <sup>(1)</sup> :



C'est bien un terme intermédiaire de la réaction, car chauffé dans l'eau avec 1<sup>mol</sup> de soude et 1<sup>mol</sup> d'acétamide, il fournit l'acétylméthylurée :



Ce terme a encore la constitution de l'acétamide, car il reproduit très facilement celle-ci par simple action de l'ammoniaque à froid :



Mais il est possible d'en tirer un autre terme intermédiaire important où la migration du groupe méthyl est cette fois réalisée. En effet, en chauffant l'acétamide bromée avec du carbonate d'argent, Hofmann a obtenu un abondant dégagement d'*isocyanate de méthyle* <sup>(2)</sup> :



Cet éther isocyanique se forme certainement aussi dans l'attaque de l'acétamide par le brome et la soude, car son odeur est à certains moments très manifeste.

Ceci admis, la fin de la réaction s'explique d'elle-même. Würtz a montré que les éthers isocyaniques se combinent à l'ammoniaque pour donner des urées substituées. En fixant de même les éléments de l'acétamide, on doit obtenir l'acétylméthylurée.

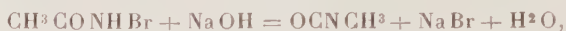
La formation de la méthylamine se trouve expliquée aussi; ce corps résulte de l'action de la soude sur l'iso-

<sup>(1)</sup> HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 408.

<sup>(2)</sup> *Id.*, p. 412.

cyanate de méthyle; c'est la réaction même qui a permis à Würtz de découvrir les ammoniaques composées.

Tous ces faits peuvent se résumer dans les équations suivantes :



De tous ces résultats, le plus intéressant est certainement la transformation de l'amide en éther isocyanique, bien que ce ne soit pas lui qui semble avoir le plus attiré l'attention des chimistes.

Il est particulièrement remarquable de retrouver ici ce singulier acide cyanique, dont on connaissait depuis fort longtemps déjà l'aptitude aux isoméries et aux transpositions.

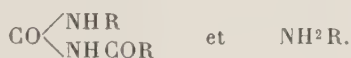
On sait en effet, que c'est la découverte du cyanate d'argent identique dans sa composition avec le fulminate d'argent qui introduisit pour la première fois dans la Science la conception fondamentale de l'isomérie (Liebig, Gay-Lussac, 1824); la transformation du cyanate d'ammoniaque en urée (première synthèse organique) permit à Wöhler peu de temps après (1828) de compléter cette notion par celle non moins importante des transpositions moléculaires.

Il reste maintenant à expliquer cette transformation de l'acétamide bromée en éther isocyanique. Par quel mécanisme le premier corps peut-il fournir le second où l'enchaînement des atomes est tout différent?

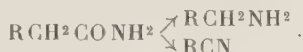
Il y a là une lacune importante dans les recherches d'Hofmann. C'est sur ce point précis qu'il faudra faire porter ses efforts si l'on veut pénétrer plus avant que l'illustre chimiste dans la connaissance de sa réaction.

GÉNÉRALITÉ DE LA RÉACTION D'HOFMANN. IMPORTANCE DE SES APPLICATIONS. — 1. *Monamides*. — Après avoir étudié à fond l'action du brome et de la soude (ou la potasse) sur l'acétamide, Hofmann étendit sa réaction aux amides homologues, jusqu'à la stéaramide (<sup>1</sup>) et à quelques composés aromatiques.

Il put obtenir ainsi toute une série d'urées et d'ammoniaques composées des types :



Chez les termes supérieurs de la série grasse, la réaction subit (partiellement) une déviation intéressante. Elle fournit en même temps l'amine (comme dans le cas général) et le nitrile (<sup>2</sup>) qui renferment 1<sup>at</sup> de carbone de moins que l'amide d'où l'on est parti :



Le nitrile se laissant facilement transformer en amide qu'on peut à son tour traiter par le brome et la potasse, on a là un processus qui permet la dégradation progressive des acides à chaîne compliquée.

Ce procédé peut être employé pour élucider les structures encore inconnues.

Ce qui frappa le plus les chimistes, dans les expériences d'Hofmann, c'est la facilité avec laquelle elles permettent de se procurer les amines, en remplaçant dans les acides organiques, le groupement carboxyle par le groupement NH<sup>2</sup>.

Hoogewerff et Van Dorp (<sup>3</sup>) apportèrent à la technique

(<sup>1</sup>) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 752, 762.

(<sup>2</sup>) *Id.*, t. XVII, 1884, p. 1406.

(<sup>3</sup>) HOOGEWERFF et VAN DORP, *Rec. Pays-Bas*, t. V, 1886, p. 252.

opératoire une simplification qui contribua beaucoup à répandre la nouvelle réaction.

Au lieu de faire agir le brome d'abord, puis la potasse ensuite, ils montrèrent qu'on obtenait directement et facilement les amines en traitant les amides par les hypobromites alcalins.

On évite en outre souvent ainsi la formation de dérivés bromés parasites.

Les applications de la méthode d'Hofmann, modifiée ou non, sont très nombreuses. On l'a utilisée dans les groupes les plus variés : série grasse, série aromatique <sup>(1)</sup>, composés triméthyléniques <sup>(2)</sup>, tétraméthyléniques <sup>(3)</sup>, heptaméthyléniques <sup>(4)</sup>, corps à noyau pyridique <sup>(5)</sup> ou quino-léique <sup>(6)</sup>. Elle a fourni des dérivés aminés qui ont servi de point de départ à des synthèses intéressantes : nicotine, tropine <sup>(7)</sup>.

L'énumération des différents cas serait beaucoup trop longue pour trouver sa place ici.

(1) HOOGEWERFF et VAN DORP, *Rec. Pays-Bas*, t. VIII, 1889, p. 173; t. X, 1891, p. 4.

(2) KISHNER, *Centralbl.*, t. II, 1901, p. 579.

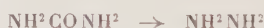
(3) PERKIN, *Chem. Soc.*, t. LXV, 1894, p. 950.

(4) WILLSTÄTTER, *Ann. Chem.*, t. CCCXVII, 1901, p. 204.

(5) Hans MEYER, *Monatshefte*, t. XV, 1894, p. 164. — PHILIPS, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXVII, 1894, p. 839. — POLLAK, *Monatshefte*, t. XVI, 1895, p. 45. — CAMPS, *Centralbl.*, t. II, 1902, p. 647.

(6) CLAUS et HOWITZ, *Journ. prakt.*, t. I, 1894, p. 232. — HIRSCH, *Monatshefte*, t. XVII, 1896, p. 327. — CLAUS et FROBENIUS, *Journ. prakt.*, t. LVI, 1897, p. 181.

(7) D'après Schestakow (*Centralbl.*, t. I, 1905, p. 1227), la réaction d'Hofmann aurait une généralité plus grande encore que celle qui résulte des exemples précédents puisque, appliquée à l'urée, elle aurait fourni l'hydrazine :



étant analogue à



Mais il n'est pas bien sûr qu'on ait réellement à faire ici à la réaction d'Hofmann.

2. *Diamides*. — La réaction d'Hofmann a été appliquée aussi aux diamides. Les résultats ne sont pas essentiellement différents de ceux qui précèdent.

La transposition peut affecter une seule des fonctions amidées ou les deux à la fois.

Dans le dernier cas, on obtient une diamine <sup>(1)</sup>.

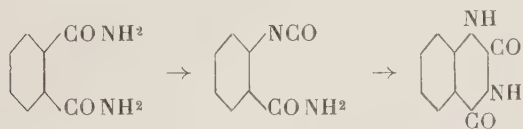
Quand une seule des fonctions se transpose, la réaction présente une singularité assez constante qui mérite d'être signalée.

On a vu plus haut comment 2<sup>mol</sup> d'acétamide s'unissent pour fournir l'acétylméthylurée. Les deux fonctions amidées intéressées dans la réaction (dont une seule s'est transposée), se trouvaient primitivement sur deux molécules différentes.

Si les deux fonctions amidées sont sur la même molécule, l'uréide se forme encore, mais en donnant naissance à un noyau à deux mailles d'azote.

La réaction s'explique facilement si l'on admet encore ici la production intermédiaire d'un composé isocyanique.

Avec la phthaldiamide, par exemple, on obtient un corps dérivé de la tétrahydro-quinazoline <sup>(2)</sup> :



Les diamides malonique <sup>(3)</sup>, succinique <sup>(4)</sup>, cinchoméronique <sup>(5)</sup> se comportent exactement de même.

<sup>(1)</sup> VAN BREUKELEVEEN, *Rec. Pays-Bas*, t. XIII, 1894, p. 34.

<sup>(2)</sup> HOOGEWERFF et VAN DORP, *Rec. Pays-Bas*, t. X, 1891, p. 4. — *Id.*, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXIV, 1891, p. 966.

<sup>(3)</sup> ERRERA, *Gaz. chem. ital.*, t. XXVI (I), p. 197.

<sup>(4)</sup> WEIDEL et ROITHNER, *Monatshefte*, t. XVII, 1896, p. 174.

<sup>(5)</sup> GABRIEL et COLMAN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXV, 1902, p. 2831.

## SIGNIFICATION BIOLOGIQUE DE LA RÉACTION D'HOFMANN.

— La réaction d'Hofmann permet, par l'intermédiaire des éthers isocyaniques, de relier les uns aux autres trois groupes de corps différents : les amides, les amines, les urées, renfermant tous du carbone et de l'azote, mais où ces éléments sont liés de façons différentes.

Or il se trouve, fait qui mérite certainement d'être mis en évidence, que les trois modes d'enchaînement du carbone et de l'azote ici réalisés sont précisément ceux qui jouent le rôle prépondérant dans la chimie des matières protéiques.

Le groupement aminé, le plus stable et le plus fréquent des trois se rencontre dans le glycocolle, l'alanine, et les nombreux acides analogues.

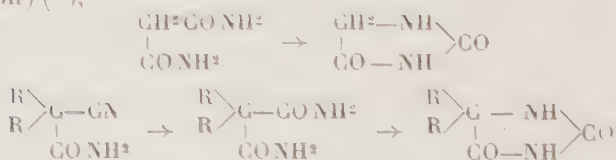
Les uréides se trouvent surtout parmi les produits d'hydrolyse des nucléines (purines).

Quant au groupe amidé présent dans l'asparagine et la glutamine, il semble moins fréquent, mais c'est certainement parce qu'il se laisse plus facilement détruire par hydrolyse.

Le gros intérêt de la réaction d'Hofmann est d'établir un lien très étroit entre tous ces corps.

Ceci a été mis plus particulièrement en clarté par un petit nombre de recherches portant sur les amides malonique, cyanacétique, succinique.

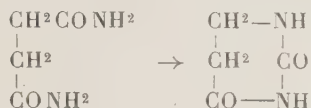
L'application de la réaction d'Hofmann aux premières fournit l'hydantoïne <sup>(1)</sup> (ou ses produits de substitution) <sup>(2)</sup>,



(<sup>1</sup>) WEIDEL et ROITHNER, *Monatshefte*, t. XVII, 1896, p. 174.

(<sup>2</sup>) ERRERA, *Gaz. chim. ital.*, t. XXVI (I), p. 197.

Avec l'amide succinique, on obtient le dihydroureacile<sup>(1)</sup>



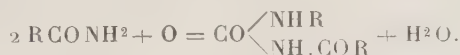
Chacun des corps ainsi préparés renferme les éléments d'un acide aminé, et ceux d'une urée substituée; il présente à la fois les trois modes d'enchaînement du carbone et de l'azote indiqués plus haut.

Les noyaux auxquels on peut les rattacher, noyau glyoxalique, noyau pyrimidique sont fondamentaux dans la chimie des nucléines (bases puriques).

Il est intéressant de voir comment ces corps, grâce à la réaction d'Hofmann dérivent simplement des amides.

Les mêmes faits prendraient un intérêt beaucoup plus grand encore s'il était établi que la réaction d'Hofmann puisse se réaliser au sein même des organismes vivants.

La chose paraît peu vraisemblable au premier abord. Elle le devient beaucoup plus à la réflexion quand on s'est rendu compte que cette réaction se ramène en définitive à un simple processus d'oxydation comme il s'en produit tant dans les cellules vivantes,



Quoi qu'il en soit, il est certain qu'on est ici très près des phénomènes biologiques. La réaction d'Hofmann manifeste dans un cas particulièrement intéressant l'extrême mobilité de la liaison carbone-azote dont l'importance dans les phénomènes vitaux n'a plus besoin d'être démontrée.

RÉACTION DE LENGFELD ET STIEGLITZ. — *Éthers carbamiques*. — En 1894, un complément très intéressant

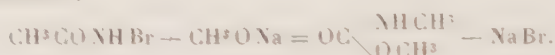
---

(<sup>1</sup>) WEIDEL et ROITHNER (*loc. cit.*).

fut apporté à la réaction d'Hofmann grâce aux recherches de Lengfeld et Stieglitz <sup>(1)</sup>. Ces chimistes eurent l'idée de remplacer dans l'attaque des amides halogénées, les alcalis aqueux par le méthylate de sodium en solution dans l'alcool méthylique.

Sous l'influence de ce réactif, les amides se transposent encore, mais en fournissant des composés différents de ceux qu'avaient obtenus Hofmann et ses successeurs : les éthers carbamiques.

Avec l'acétamide bromée, par exemple, la réaction est la suivante :



Le produit formé est l'éther méthylique de l'acide méthylcarbamique  $\text{CH}_3\text{NHCO}^2\text{H}$ .

L'interprétation de cette réaction est des plus simples. Un éther isocyanique se forme et réagit immédiatement sur l'alcool en fournissant une uréthane substituée (carbamate) suivant un processus décrit par Würtz :



La réaction de Lengfeld et Stieglitz, sans avoir été généralisée autant que la réaction d'Hofmann, a pu être appliquée avec succès à un certain nombre d'amides et d'imides halogénées aussi bien dans la série grasse que dans la série aromatique <sup>(2)</sup>.

Elle peut servir à la préparation des amines qu'on obtient facilement par hydrolyse alcaline des éthers carbamiques. Elisabeth Jeffreys <sup>(3)</sup> a montré que ce procédé

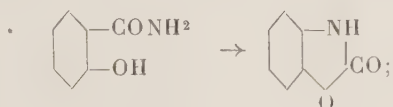
<sup>(1)</sup> LENGFELD ET STIEGLITZ, *Am. Chem. J.*, t. XV, 1893, p. 215, 504; t. XVI, 1894, p. 370.

<sup>(2)</sup> SWARTZ, *Am. Chem. J.*, t. XIX, 1897, p. 295. — FOLIN, *Am. Chem. J.*, t. XIX, 1897, p. 323. — BREDT ET HOF, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXIII, 1900, p. 21.

<sup>(3)</sup> JEFFREYS, *Am. Chem. J.*, t. XXII, 1899, p. 14.

fournit dans certains cas des rendements supérieurs à ceux qu'on obtient par la méthode d'Hofmann.

C'est sans nul doute à la même réaction qu'il faut rattacher les résultats obtenus par Græbe <sup>(1)</sup> (1902) dans le traitement de l'amide salicylique par l'hypochlorite de sodium. Il y a encore ici formation d'un éther carbamique, l'oxycarbanile



seulement la fonction étherifiée, au lieu d'être empruntée à une molécule d'alcool étrangère est fournie par l'amide salicylique elle-même.

Des résultats qui précèdent, il faut en rapprocher d'autres qu'avaient obtenus Hoogewerff et Van Dorp <sup>(2)</sup> quelques années plus tôt (1889) et que Mohr <sup>(3)</sup> a examinés à nouveau en 1906.

En étudiant de très près l'attaque des amides aromatiques halogénées par les alcalis aqueux, ces auteurs ont pu isoler comme termes intermédiaires de la réaction (qui conduit finalement à l'aniline et ses dérivés), des sels des acides carbamiques très instables, tout à fait analogues dans leur constitution aux éthers de Lengfeld et Stieglitz.

Ainsi Mohr en traitant la benzamide chlorée par la baryte a obtenu un sel de l'acide phénylcarbamique, conformément à l'équation suivante :



(1) GRÆBE et ROSTOVZEFF, *Ber. d. chem. G.*, t. XXXV, 1902, p. 2747.  
— Voir aussi VAN DAM, *Rec. Pays-Bas*, t. XVIII, 1899, p. 409.

(2) HOOGWERFF et VAN DORP, *Rec. Pays-Bas*, t. VIII, 1889, p. 173.

(3) MOHR, *Journ. prakt. Chem.*, t. LXXII, 1905, p. 72; t. LXXIII, 1906, p. 177, 228.

Comment se forment ces corps? Il semble bien que les éthers isocyaniques jouent ici encore le rôle prépondérant, c'est du moins, ce qui paraît résulter des expériences de Mohr qui a pu reproduire le même phénylcarbamate tout simplement en dissolvant l'isocyanate de phényle dans la baryte :



## PARTIE THEORIQUE.

### LES AMIDES BROMÉES-SODÉES.

L'exposé qui précède permet de se rendre compte de l'intérêt considérable qui s'attache à l'étude de la réaction d'Hofmann.

Il montre aussi la voie suivant laquelle les recherches paraissent devoir être plus spécialement poursuivies.

Un fait domine effectivement tous les autres : c'est la transformation des amides en éthers isocyaniques réalisée expérimentalement par l'illustre chimiste.

On a pu voir, à plusieurs reprises, avec quelle facilité remarquable la découverte de ce fait permet d'expliquer toutes les particularités de la transposition si variée dans ses aspects.

C'est ce fait lui-même qu'il s'agit maintenant d'expliquer.

Pour cela, revenant à la transposition de l'acétamide, la plus étudiée et la mieux connue de toutes, on pouvait essayer de combler la lacune qu'Hofmann avait laissée entre le dérivé bromé et l'éther isocyanique.

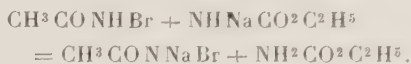
J'ai pu réaliser en partie ce programme, en isolant une série de composés nouveaux très curieux, amides bromées-sodées ou chlorées-sodées, dont l'étude fait l'objet principal de ce travail.

Voici comment je fus amené à la découverte de ces corps :

J'essayais de faire réagir l'acétamide bromée sur l'uréthane sodée, en suspension dans la benzine, espérant arriver à enchaîner les deux corps par leurs atomes d'azote et réaliser ainsi la synthèse d'un dérivé de l'hydrazine.

Au lieu de cela, je constatai après plusieurs jours que l'uréthane avait été régénérée de son dérivé sodé. L'hydrogène nécessaire à cette transformation avait été certainement fourni par l'acétamide bromée. Mais où était passé le sodium ?

Je pensai tout de suite qu'il avait dû prendre la place de l'hydrogène conformément à l'équation suivante :



Mais je pensai aussi que l'amide bromée-sodée ainsi formée, renfermant côte à côte du brome et du sodium sur le même atome d'azote, devait être d'une grande instabilité, et je ne croyais pas pouvoir obtenir autre chose que ses produits de décomposition.

Effectivement, je trouvai dans la benzine, à côté du bromure de sodium, un peu d'acétylméthylurée



et l'uréide carbonique



dont la présence attestait la décomposition, au moins partielle, de l'acétamide bromée, ou bromée-sodée.

Pourtant, en y regardant de plus près, je constatai que le bromure de sodium était accompagné d'un produit insoluble comme lui dans la benzine, fusant à 80° en

dégageant une odeur intense d'éther isocyanique. J'eus l'intuition que c'était là le composé  $\text{CH}^3\text{CONaBr}$  ce que la suite a confirmé. Si étonnant que cela pouvait paraître, ce corps était stable à la température ordinaire.

Ma surprise s'accrut encore quand, dissolvant ce composé dans l'alcool, je constatai qu'il n'était pas détruit et qu'on pouvait le précipiter inaltéré par l'éther.

Après quelques essais, je pus le préparer tout à fait pur, sans faire intervenir l'uréthane, simplement avec l'éthylate de sodium à  $-15^\circ$ .

La même réaction appliquée à l'acétamide chlorée me fournit le produit  $\text{CH}^3\text{CONaCl}$  tout à fait analogue.

J'étendis ensuite ces résultats à la propionamide et à l'isobutyramide bromées. Mais cette fois, j'obtins des corps très instables, ce qui m'étonna moins, se décomposant spontanément à la température ordinaire, souvent avec explosion.

La manipulation de ces corps délicats n'est pas exempte de difficultés, ni même de danger; malgré cela, j'ai pu les soumettre à une étude assez complète dont on trouvera les résultats dans les Chapitres qui suivent.

Je dois ajouter quelques mots relatifs à l'historique de ces corps. Quand je les ai trouvés, j'ai cru qu'ils appartenaient à un type absolument nouveau. En réalité, Hoogewerff et Van Dorp (<sup>1</sup>), en 1889, en avaient rencontré de tout pareils dans la série aromatique, malheureusement, ils ne les ont pas étudiés.

Peut-être faudrait-il remonter beaucoup plus haut encore et voir le premier terme de cette classe dans le sel de potassium de la trichloracétamide chlorée




---

(<sup>1</sup>) HOOGEWERFF et VAN DORP, *Rec. Pays-Bas*, t. VI, 1887, p. 373; t. VIII, 1889, p. 173.

décrit par Cloëz (1) en 1846, étudié à nouveau par Steiner (2) en 1882.

Toutefois, il ne me semble pas absolument certain que ce corps très stable soit du même type que ceux d'Hoo-gewerff et Van Dorp, ou les miens, tous explosifs.

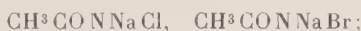
#### CONSTITUTION DES AMIDES BROMÉES (CHLORÉES)-SODÉES.

— I. Les nouveaux produits représentent des amides où les 2<sup>at</sup> d'hydrogène du groupement fonctionnel sont remplacés l'un par du sodium, l'autre par du brome (ou du chlore).

Ceci résulte, sans ambiguïté possible de l'ensemble des faits suivants :

1° Du mode même de préparation (rendement quantitatif) ;

2° Des dosages du métal et de l'halogène qui ont pu être faits dans le cas de l'acétamide chlorée-sodée et bromée-sodée et qui correspondent aux formules :



3° De l'action de l'ammoniaque sur la solution aqueuse d'acétamide bromée-sodée qui permet le retour à l'acétamide conformément à l'équation :



J'insiste sur ces faits et particulièrement sur le dernier qui prouve que les dérivés halogénés-sodés ont encore la constitution des amides qui les ont fournis. Nous verrons que la plupart des autres propriétés sont au contraire en contradiction formelle avec ce qui précède et ne peuvent s'expliquer que par une transposition moléculaire. La transposition d'Hofmann n'est pas encore réalisée dans ces corps; elle est toutefois bien près de se produire.

(1) CLOEZ, *Ann. Chim. Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XVII, 1846, p. 297.

(2) STEINER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 1606.

II. La constitution qui vient d'être attribuée aux amides bromées-sodées ou chlorées-sodées permet jusqu'à un certain point de les considérer comme des sels des amides halogénées.

Un certain nombre d'observations qui ont surtout porté sur l'acétamide bromée-sodée confirment cette induction et montrent qu'il y a une analogie réelle entre ce composé et les véritables sels alcalins.

1° Une première remarque importante est la suivante : l'acétamide bromée-sodée n'est pas décomposée par l'eau, au moins immédiatement, comme le sont un très grand nombre de pseudo-sels. Elle se dissout, et en évaporant rapidement sa solution à basse température, on peut la retrouver en partie inaltérée, fusant à 80°-90°.

Elle a subi néanmoins une décomposition partielle, car elle est accompagnée d'une quantité plus ou moins grande de bromure de sodium ; mais il s'agit là d'un phénomène tout autre que l'hydrolyse qu'on observe avec les pseudo-sels.

2° La même solution et le même composé fusant à 80°-90° peuvent s'obtenir à partir de l'acétamide bromée et d'une solution titrée de soude.

On peut obtenir aussi les dérivés bromé-potassé, bromé-barytique avec les solutions titrées de potasse et de baryte.

Les produits sont très impurs, mais néanmoins reconnaissables à l'odeur intense d'éther isocyanique qu'ils dégagent quand on les chauffe.

Cette formation des *sels* à partir des alcalis aqueux rapproche évidemment beaucoup l'acétamide bromée des véritables acides.

Mais il y a mieux encore.

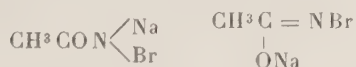
3° La solution aqueuse du dérivé bromé-sodé fait le double échange avec le nitrate d'argent, en fournissant un précipité qu'il y a tout lieu de considérer comme de l'acétamide où les deux atomes d'hydrogène fonctionnels

sont remplacés par de l'argent et du brome :

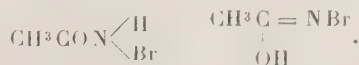


L'existence de ce composé est peut-être plus surprenante encore que celle des dérivés bromés-sodés. Je me hâte d'ajouter qu'il est instable, éminemment explosif.

III. Pour exprimer la constitution du sel de sodium de l'acétamide bromée, on a le choix entre les deux formules tautomères



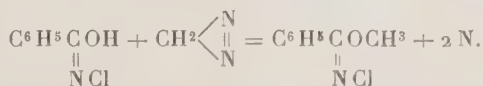
selon qu'on adopte l'une ou l'autre des formules suivantes pour l'amide halogénée :



Hantzsch et Stieglitz opinent pour la dernière formule.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac dans la solution étherée d'acétamide bromée, Hantzsch<sup>(1)</sup> obtient un précipité explosif qu'il considère, sans l'avoir analysé, comme un sel ammoniacal. Il en conclut à la présence d'un groupement oxhydrile. La conclusion ne me semble pas à l'abri de toute objection. Il n'y a pas d'oxhydrile dans l'acide azothydrique  $N^3H$ ; et pourtant il existe un azohydrate d'ammoniaque  $N^3 \cdot NH^4$ .

Stieglitz <sup>(2)</sup> invoque une raison d'un autre ordre. En traitant la benzamide chlorée par le diazométhane, il a pu la transformer en un dérivé chloré d'un éther imidé :



(<sup>1</sup>) HANTZSCH, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXV, 1902, p. 226.

(<sup>2</sup>) STIEGLITZ, *Am. Chem.*, t. XXX, 1903, p. 399. — STIEGLITZ et SLOSSON, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXIV, 1901, p. 1613.

La présence d'un oxhydrile dans la benzamide chlorée semble alors bien vraisemblable.

Mais peut-on en toute rigueur déduire de ce résultat la constitution de l'acétamide bromée-sodée? La chose ne me paraît pas absolument certaine.

Mes préférences sont plutôt pour l'autre formule



qui rappelle l'analogie de l'acétamide bromée-sodée avec les azides de Curtius  $\text{RCON} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$  dont il sera question plus loin.

J'avoue que cette raison est assez faible et tout à fait insuffisante pour qu'on puisse se prononcer d'une façon définitive.

Je ferai toutefois remarquer qu'il n'est pas absurde d'attribuer des propriétés acides à l'atome d'hydrogène fixé à l'azote.

L'azote des amides halogénées peut être comparé jusqu'à un certain point à l'atome d'azote des imides, le brome (ou le chlore) tenant la place de l'un des radicaux acides



Et l'on sait que l'atome d'hydrogène des imides peut être remplacé par des métaux



Mais, tout cela ne permet pas de conclure avec certitude.

La question reste pendante, comme beaucoup d'autres questions de tautométrie.

TRANSPOSITION DES AMIDES HALOGÉNÉES-SODÉES EN ÉTHERS ISOCYANIQUES. — I. La propriété la plus remarquable des amides bromées-sodées, ou chlorées-sodées, réside dans leur mode de dédoublement spontané.

Abandonnées à elles-mêmes, ou légèrement chauffées, elles se décomposent avec un dégagement de chaleur considérable, souvent avec explosion, en bromure de sodium et éther isocyanique :



Cette réaction a pu être vérifiée qualitativement dans plusieurs cas, à peu près quantitativement avec l'acétamide bromée-sodée.

C'est là, la transposition d'Hofmann réalisée sur une seule molécule (<sup>1</sup>), sans le concours d'aucun réactif chimique étranger, aussi étroitement localisée que possible.

J'ajouterai qu'elle se trouve effectuée avec des corps qui se forment réellement dans l'attaque des amides par le brome et la soude, et qu'on peut dès lors affirmer qu'elle reproduit un stade certain de la formation des amines ou des urées.

II. Pour mettre en pleine clarté la signification théorique du résultat précédent, il y a intérêt à le rapprocher d'un fait presque identique, tout aussi précis, observé dans une série de corps en apparence très différents des amides halogénées-sodées, les *azides* de Curtius (<sup>2</sup>).

Ces azides sont des corps extrêmement curieux dont je rappelle rapidement la genèse.

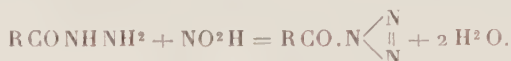
Les éthers-sels réagissant sur l'hydrazine fournissent des hydrazides :



(<sup>1</sup>) Voir VAN DAM et ABERSON, *Rec. Pays-Bas*, t. XIX, 1900, p. 318.

(<sup>2</sup>) CURTIUS, *Journ. prakt. Chem.*, t. L, 1894, p. 275.

Les hydrazides traitées par l'acide nitreux sont transformées en azides :

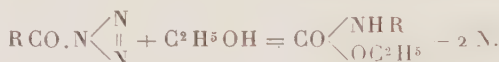


La constitution des azides résulte de leur mode de synthèse et de la façon dont elles sont dédoublées par les alcalis :

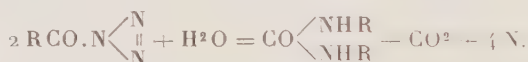


l'acide organique est régénéré, en même temps qu'il y a formation d'acide azothydrique.

Curtius a montré que ces azides chauffées dans l'alcool subissent une transposition tout à fait analogue à la transposition d'Hofmann (ou plus exactement à la transposition de Stieglitz), en donnant naissance à un éther carbamique :



Dans l'eau, on obtient une urée bisubstituée :



Cette transposition s'explique de la façon la plus simple, en admettant encore, la formation intermédiaire d'un éther isocyanique.

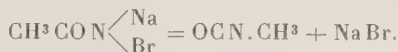
Or, dans le même temps que j'isolais les amides bromées-sodées et étudiais leur mode de dédoublement, Schroeter<sup>(1)</sup> réalisait avec la même netteté le dédoublement de la benzazide en isocyanate de phényle et azote, tout simplement en la chauffant au sein de la benzine :




---

(<sup>1</sup>) SCHROETER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XLII, 1909, p. 2336.

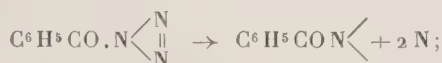
Cette réaction est exactement celle que j'avais observée sur les amides bromées-sodées :



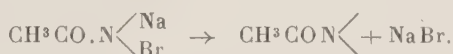
III. Voici donc deux faits expérimentaux très précis :

La benzazide chauffée perd 2<sup>at</sup> d'azote et fournit l'isocyanate de phényle; l'acétamide bromée-sodée (et analogues) chauffée perd 1<sup>mol</sup> de bromure de sodium et fournit de l'isocyanate de méthyle.

Regardons les formules de ces corps : par perte de 2N, la benzazide laisse un résidu qui renferme 1<sup>at</sup> d'azote dont deux valences sont libres :



l'acétamide bromée-sodée, très vraisemblablement, doit laisser par perte de NaBr un résidu analogue :



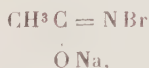
Ce sont ces résidus à valences libres, qui doivent se transposer pour fournir les éthers isocyaniques.

Cette conclusion à laquelle nous sommes ainsi conduits par une interprétation très simple des expériences est celle même que Stieglitz a énoncée en 1896, à la suite d'une discussion très judicieuse des conditions dans lesquelles se réalise la transposition d'Hofmann (<sup>1</sup>).

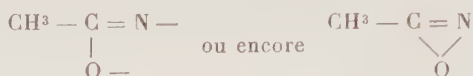
(<sup>1</sup>) Entre autres choses intéressantes, Stieglitz (*Am. Chem. J.*, t. XVIII, 1896, p. 751; t. XXIX, 1903, p. 49; t. XXX, 1903, p. 399) a établi expérimentalement que ni les amides halogénées substituées sur l'azote  $\text{RCON} \begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ , ni les imido-éthers chlorés  $\text{RCOR}^1 \begin{smallmatrix} \parallel \\ \text{N} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

ceptibles de subir la transformation d'Hofmann. La présence de l'atome d'hydrogène dans les amides halogénées  $\text{RCON} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$  semble indispensable à la réaction. Stieglitz en conclut que celle-ci doit débiter par

Si l'on admet pour l'acétamide bromée la formule tautomère



on pourra aussi admettre une formule tautomère pour son premier produit de décomposition :



Il paraît bien difficile de faire un choix.

Wieland (<sup>1</sup>) a isolé récemment des composés auxquels il attribue des formules voisines des précédentes, et qu'il appelle les *oxydes de nitrile*. Il a pensé de suite que ces corps pourraient bien représenter un stade nouveau de la transposition d'Hofmann; mais l'expérience n'a pas confirmé cette opinion.

Comment s'achève la transposition



Nous voici encore dans l'inconnu.

Le plus simple est d'admettre que le groupement



se détache momentanément du reste de la molécule, mais s'y refixe aussitôt par son atome d'azote.

C'est probablement par un mécanisme analogue que les carbylamines, à atome de carbone bivalent, se trans-

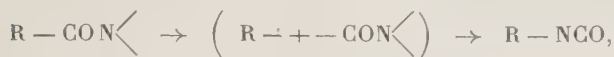
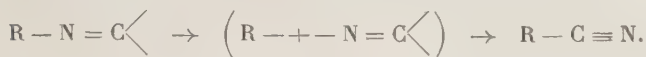
un départ d'acide halogéné qui laisse un résidu renfermant 1<sup>st</sup> d'azote dont deux valences sont libres



(<sup>1</sup>) WIELAND et SEMYER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, 1906, p. 2522.

— WIELAND, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 1667; t. XLII, 1909, p. 216, 4207.

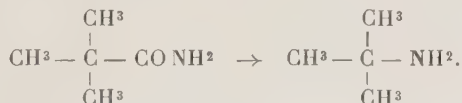
posent en nitriles quand on les chauffe en tube scellé :



En tout cas, cette explication présente l'avantage de mettre bien en évidence un fait qui se trouve vérifié dans toutes les applications de la réaction d'Hofmann :

L'atome d'azote, après la transposition, vient prendre exactement la place qu'occupait le groupe  $-\text{CO}$ , et non une place voisine; ainsi les benzamides ortho-méta-para-nitrées fournissent respectivement les anilines ortho-méta-para-nitrées pures de tout mélange.

On peut être plus précis encore : non seulement l'azote vient se fixer sur l'atome de carbone qui supportait le groupement  $-\text{CO}$ , mais il prend sur cet atome la place même qu'occupait le carbonyl; ceci résulte de la possibilité de réaliser la migration dans le cas suivant :



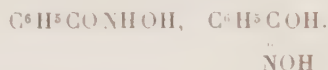
Cette dernière réaction réduit à néant toutes les hypothèses où l'on imaginerait pour expliquer la transposition d'Hofmann la formation intermédiaire d'un noyau azoté fermé sur l'atome de carbone voisin du carbonyle.

IV. La décomposition des amides bromées-sodées peut encore être rapprochée d'une autre réaction intéressante, la transposition des acides hydroxamiques découverte par Lossen <sup>(1)</sup> en 1875, quelques années avant les recherches d'Hofmann sur les amides.

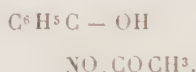
(1) ROTERMUND, *Ann. Chem.*, t. CLXXV, 1875, p. 257. — LOSSEN, *Ann. Chem.*, t. CLXXV, 1875, p. 313. — PIESCHEL, *Ann. Chem.*, t. CLXXV, 1875, p. 305. — LASSAR COHN, *Ann. Chem.*, t. CCV, 1880, p. 295.

Les acides hydroxamiques, comme l'on sait, dérivent de l'hydroxylamine de la même façon que les amides dérivent de l'ammoniaque.

L'acide benzhydroxamique, par exemple, a l'une ou l'autre des constitutions suivantes :



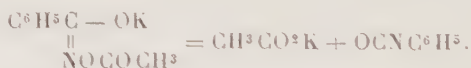
L'oxhydrile fixé à l'azote peut être acylé; l'anhydride acétique fournit avec le corps précédent l'acide acétylbenzhydroxamique



Les sels de ces composés acylés subissent une transposition tout à fait analogue à la transposition d'Hofmann.

Ainsi, le dérivé potassé du produit précédent chauffé dans l'alcool fournit la phényluréthane; dans l'eau, il donne la diphénylurée, dans l'ammoniaque la monophénylurée, etc. [voir Thiele et Pickard (1)].

Tous ces résultats peuvent s'expliquer en admettant la formation intermédiaire d'un éther isocyanique (2) conformément à l'équation :



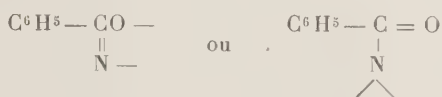
Cette réaction est tout à fait analogue à celle qui réalise le passage de l'acétamide bromée-sodée à l'isocyanate

(1) THIELE et PICKARD, *Ann. Chem.*, t. CCCIX, 1899, p. 189.

(2) La formation de l'isocyanate de phényle a été observée par Pieschel (*loc. cit.*) dans la distillation de l'acide dibenzhydroxamique, par Marquis (*Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 1163), dans l'action de  $\text{SOCl}_2$  sur l'acide benzhydroxamique.

de méthyle. Le complexe  $\text{CH}^3\text{CO}^2$  remplace l'atome de brome, et l'acétate de potassium prend naissance à la place du bromure de sodium.

On peut imaginer ici encore la formation d'un composé à valences libres



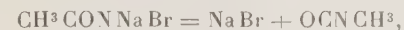
grâce auquel se produirait la transposition, comme dans les cas étudiés au paragraphe précédent.

Le parallélisme est complet.

**ACTION DES AMIDES BROMÉES-SODÉES SUR LES ALCOOLS ET SUR LES ÉTHERS CARBAMIQUES.** — La facilité avec laquelle les amides bromées-sodées se transforment en éthers isocyaniques permet d'expliquer le plus grand nombre de leurs réactions.

Je commencerai par deux types, les plus simples et les plus nets, l'action sur les alcools, et l'action sur les uréthanes.

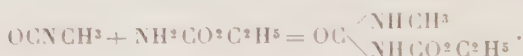
On a vu plus haut que les amides bromées-sodées se préparent au sein de l'alcool, mais il faut pour cela opérer rapidement et à basse température. Si l'on abandonne les solutions à elles-mêmes, le produit ne tarde pas à se décomposer. Il se forme d'abord un éther isocyanique que l'alcool transforme immédiatement en éther carbamique :



C'est la réaction même de Lengfeld et Stieglitz. Mais son mécanisme est maintenant certain puisqu'on a pu isoler les termes intermédiaires : amide bromée-sodée, éther isocyanique.

L'action sur les uréthanes est tout à fait comparable, et d'une netteté parfaite.

Comme précédemment, il y a d'abord formation d'un éther isocyanique, puis condensation de celui-ci avec l'uréthane



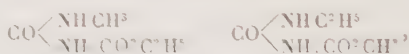
Les rendements sont excellents et la réaction permet de se procurer sans trop de peine les uréides carboniques substituées dont on connaissait très peu de représentants. On trouvera dans la partie expérimentale de ce travail la description des premiers termes de cette série de corps pour lesquels je proposerai le nom général d'éthers uréo-carboniques <sup>(1)</sup>.

Les résultats obtenus dans les opérations qui précèdent, aussi bien avec l'alcool qu'avec les uréthanes, montrent que les amides bromées-sodées peuvent être dans certains cas utilement employées comme sources d'éthers isocyaniques.

J'ajouterai que les éthers isocyaniques fournis par ces corps présentent une activité chimique bien plus grande que celle des éthers isocyaniques à l'état libre, préparés par exemple par la méthode de Würtz.

(1) Cette expression me semble préférable au terme d'éthers allophaniques généralement employé pour désigner les corps du même groupe. Ce terme en effet ne rappelle en rien la constitution des composés auxquels on l'applique; il se prête en outre assez mal à la désignation des isoméries.

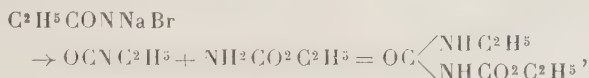
Au contraire, en appelant les corps suivants :



méthylurécarbonate d'éthyle et éthylurécarbonate de méthyle, on indique clairement leur nature, et l'on rappelle leurs rapports étroits avec la méthylurée d'une part, l'éthylurée d'autre part.

Ceci résulte de l'observation suivante :

Alors que la propionamide bromée-sodée réagit très facilement sur l'uréthane



il m'a été impossible de condenser cette uréthane avec l'isocyanate d'éthyle, même en chauffant ces corps pendant plusieurs heures en tube scellé.

L'uréthane se dissout dans l'éther isocyanique chaud, mais cristallise par refroidissement.

Le fait n'est d'ailleurs pas nouveau qu'un corps à l'état naissant soit plus actif que le même corps préparé depuis quelque temps.

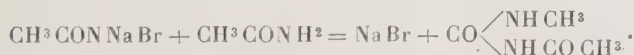
ACTION DES AMIDES BROMÉES-SODÉES SUR LES AMIDES. — Pour vérifier si les dérivés bromés-sodés étaient bien des termes intermédiaires dans la réaction d'Hofmann, il fallait étudier leur action sur les amides. C'est ce que j'ai fait, et j'ai constaté que ces corps réagissent les uns sur les autres avec la plus grande facilité.

Les expériences assez nombreuses que j'ai entreprises sur ce sujet peuvent se ranger en deux catégories.

I. J'ai d'abord étudié l'action de chaque amide sur son propre dérivé bromé-sodé, en suspension dans la benzine.

On reproduit ainsi très aisément les uréides d'Hofmann.

Par exemple, l'acétamide bromée-sodée réagissant sur l'acétamide fournit avec un excellent rendement l'acétylméthylurée



Le résultat est très net et très simple; le mécanisme est

évident : l'amide bromée-sodée fournit un étherisocyanique qui se condense avec l'amide libre.

Le but principal poursuivi est atteint ; les amides bromées-sodées sont des intermédiaires certains de la réaction d'Hofmann.

Il faut rapprocher des expériences actuelles un résultat obtenu par Titherley (1) en 1901, qui trouve ici son explication la plus simple. Cet auteur fit réagir l'une sur l'autre l'acétamide bromée et l'acétamide sodée. Au lieu de la diacétylhydrazine attendue, il obtint son isomère, l'acétylméthylurée. Il me semble à peu près certain que les choses se sont ainsi passées : l'acétamide bromée a pris le métal du dérivé sodé en régénérant l'acétamide,



c'est exactement la réaction que j'ai observée avec l'uréthane sodée.

L'acétamide et son dérivé bromé-sodé réagissent ensuite comme il est dit plus haut (2).

II. Il était tout indiqué de généraliser les résultats précédents en cherchant ce qui arriverait si l'on faisait agir sur une amide le dérivé bromé-sodé d'une autre amide. C'est l'objet de la seconde série d'expériences dont je vais parler maintenant.

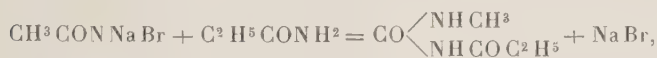
Je pensais que l'amide bromée-sodée allait simplement se transposer et se condenser avec l'amide libre, comme dans les réactions précédentes.

Pour fixer les idées, je croyais obtenir deux corps diffé-

(1) TITHERLEY, *Chem. Soc.*, t. LXXIX, 1901, p. 391.

(2) Une explication analogue convient aussi à la formation de benzoyl-phénylurée par action de l'iode sur la benzamide sodée observée par Blacker (1894) (*Ber. d. chem. Ges.*, t. XXVIII, 1895, p. 432) et à la formation d'acétylméthylurée par action du sodium sur l'acétamide bromée, que j'ai observée moi-même.

rents dans l'action de l'acétamide bromée-sodée sur la propionamide, et dans l'action de la propionamide bromée-sodée sur l'acétamide, conformément aux équations suivantes :

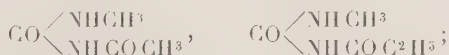


Les résultats ont été plus compliqués, bien que faciles à interpréter.

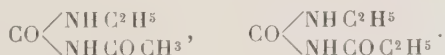
Voici ce qui se passe : l'amide libre prend au dérivé bromé-sodé une partie de son sodium et de son brome et lui donne en échange de l'hydrogène; de sorte qu'on a finalement deux amides et leurs deux dérivés bromés-sodés. Ces derniers se transposant fournissent deux éthers isocyaniques dont la condensation avec les amides peut fournir quatre uréides distinctes.

Par exemple, avec l'acétamide bromée-sodée et la propionamide, on peut obtenir les quatre corps suivants :

1° Par transposition de l'acétamide :



2° Par transposition de la propionamide :



En réalité, je n'ai jamais pu isoler les quatre composés dans la même réaction; mais deux fois, j'ai pu en isoler trois.

Ordinairement, un composé prédomine beaucoup sur les autres, ou se forme même presque exclusivement, sans qu'on puisse savoir *a priori* lequel.

Je crois d'une façon générale que les corps qui se forment en plus grande quantité sont ceux qui résultent

de la transposition des dérivés bromés-sodés les moins stables, ce qui est assez naturel d'ailleurs.

On trouvera le détail des différents cas dans la partie expérimentale de ce travail.

III. Je vais donner quelques renseignements sur la façon dont j'ai établi la constitution des nombreuses uréides obtenues dans les opérations précédentes.

Les cas d'isomérisie sont ici très fréquents et l'analyse élémentaire aurait été impuissante à les démêler. Il a fallu chercher autre chose.

J'ai été assez heureux pour trouver une méthode à la fois très simple et très sûre.

Quand on dissout une de ces uréides, l'acétylméthylurée, par exemple, dans la potasse normale (une molécule KOH par litre), on constate, après quelques jours, qu'elle est complètement hydrolysée en acide acétique et méthylurée :



L'urée formée n'est pas touchée par le réactif (1).

En utilisant une quantité connue de potasse et titrant, au moyen de l'acide sulfurique et de la phtaléine, l'excès qui reste après l'hydrolyse, on peut déterminer le poids moléculaire de l'uréide avec une précision parfaite, comparable à celle qu'on obtient dans le titrage d'un acide libre.

(1) Les urées substituées ne peuvent être décomposées que par la potasse concentrée et chaude : il se dégage alors de l'ammoniaque et une amine; ou bien par une solution titrée de KOH dans l'alcool absolu, en donnant une amine et du cyanate de potasse (A. HALLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. IX, p. 278). Ces expériences mettent très nettement en évidence la différence de stabilité des trois modes d'enchaînement du carbone et de l'azote réalisés dans les corps dont il est question ici : enchaînements amidé, uréique, aminé.

En évaporant à sec et reprenant à l'acétate d'éthyle bouillant, on isole l'urée quantitativement.

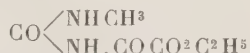
Un épuisement à l'alcool permet d'extraire ensuite le sel organique.

L'analyse est ainsi complète, la constitution de l'uréide établie sans ambiguïté possible.

J'ajouterai que l'hydrolyse par la potasse étendue peut être utilisée pour la préparation des urées pures à partir des uréides. On obtient ainsi de bien meilleurs résultats que dans le traitement à l'acide nitrique chaud, indiqué par Hofmann.

**ACTION DU MÉLANGE ACÉTAMIDE BROMÉE-POTASSE AQUEUSE SUR L'OXAMÉTHANE.** — L'action du mélange acétamide-bromée-potasse aqueuse sur l'oxaméthane  $\text{CONH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$  est une des premières que j'ai étudiées. Les expériences relatives à ce sujet remontent à une époque où je n'avais pas encore isolé les sels des amides halogénées.

Le but poursuivi était d'obtenir par transposition de l'acétamide et condensation ultérieure avec l'oxaméthane, la méthyluréide oxalique



(d'où j'espérais passer à l'acide méthylparabanique).

Les résultats obtenus ont été tout autres.

Après un nombre assez considérable d'essais, j'ai pu isoler deux produits fondamentaux de la réaction :

1° L'uréthane



2° L'uréide oxalo-carbonique (à la fois sel de potassium et éther éthylique)



et un produit secondaire que l'uréide précédente fournit

par une hydrolyse facile, l'éther allophanique



Les relations de l'uréthane et de l'uréide oxalo-carbonique avec l'oxaméthane sont exactement celles de la méthylamine et de l'acétylméthylurée avec l'acétamide (à une saponification près, ici sans importance).

L'uréthane dérive de l'oxaméthane, comme la méthylamine dérive de l'acétamide par perte du groupement CO



De même que 2<sup>mol</sup> d'acétamide s'unissent pour former l'acétylméthylurée, 2<sup>mol</sup> d'oxaméthane prennent part à la formation de l'uréide oxalo-carbonique.

L'une de ces molécules s'est transposée et a fourni le groupement



l'autre a été saponifiée, mais a gardé intact son radical oxalique



Le mécanisme de cette réaction, après tout ce que nous savons sur la transposition d'Hofmann, se laisse aisément découvrir.

L'oxaméthane doit fixer d'abord du brome et du potassium; le produit formé perdant ensuite du bromure de potassium se transpose suivant le schéma suivant :



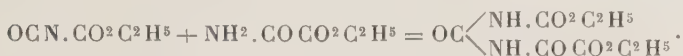
en donnant naissance à un composé isocyanique particulier.

Ce composé, d'une constitution assez singulière, n'est autre que l'isocyanate de carboxéthyle, isolé récemment par Diels et Wolf <sup>(1)</sup>.

Ce corps fournit l'uréthane, sous l'action de la potasse présente dans la solution où il se forme, par un mécanisme analogue à celui qui permet le passage des éthers isocyaniques aux amines :



En se condensant avec l'oxaméthane (condensation précédée ou suivie ici d'une saponification), il fournit l'uréide oxalocarbonique,



Les faits se trouvent ainsi complètement expliqués, par voie hypothétique il est vrai, mais par une hypothèse que tous les résultats obtenus avec les amides rendent bien vraisemblable.

L'acétamide ne prend aucune part à la constitution des corps formés. Pourtant, sa présence semble indispensable, car je n'ai pas pu reproduire la réaction avec l'hypobromite de potassium seul.

Dans les conditions de l'expérience, cette acétamide est certainement à l'état de dérivé bromé-potassé, et c'est sous cette forme qu'elle doit agir sur l'oxaméthane. De sorte que la réaction actuelle est tout à fait à rapprocher de celles qu'on réalise avec les amides bromées-sodées et les amides.

**ACTION DE L'ACÉTAMIDE BROMÉE-SODÉE SUR L'ÉTHER MALONIQUE.** — On a vu, plus haut, en étudiant l'action des

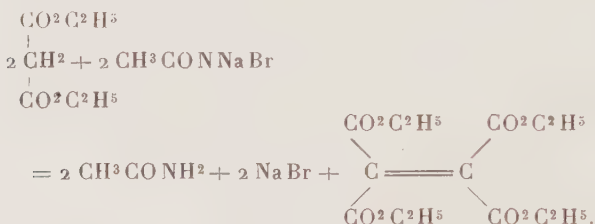
---

<sup>(1)</sup> DIELS et WOLF, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, 1906, p. 686. — DIELS et JACOBY, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 2392. — JACOBY, *Thèse*, Berlin, 1907.

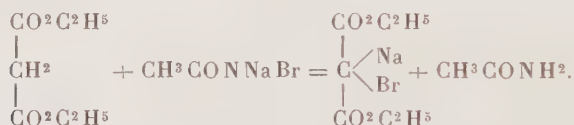
amides sur les amides bromées-sodées (p. 29) que ces derniers composés avaient, dans certains cas, une tendance manifeste à perdre leur brome et leur sodium, et à régénérer l'amide qui les avait fournis.

L'action du malonate d'éthyle sur l'acétamide bromée-sodée, expérience dont M. Haller a bien voulu me suggérer l'idée, fournit une illustration nouvelle très nette de cette tendance.

L'acétamide est complètement régénérée et l'éther malonique est transformé en éther éthylène-tétracarbonique, conformément à l'équation



La façon la plus simple d'interpréter cette réaction est d'admettre la formation intermédiaire d'éther malonique bromé-sodé



2<sup>mol</sup> du nouveau composé, perdant leur brome et leur sodium, se condensent ensuite.

Cette interprétation paraîtra bien vraisemblable, si l'on se rappelle que c'est par une condensation analogue, réalisée avec l'éther malonique chloré-sodé, que Conrad et Guthzeit (1) ont obtenu pour la première fois l'éther éthylène-tétracarbonique.

---

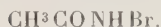
(1) CONRAD et GUTHZEIT, *Ann. Chem.*, t. CCXIV, 1882, p. 76.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

## CHAPITRE I.

## Les amides halogénées.

## ACÉTAMIDE BROMÉE



*Préparation.* — L'acétamide bromée peut être obtenue facilement par la méthode d'Hofmann (<sup>1</sup>). Au cours des nombreuses préparations que j'en ai faites, j'ai pu préciser les conditions qui permettent d'avoir rapidement un produit pur.

59<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'acétamide sont dissous à froid dans 160<sup>g</sup> de brome (2<sup>at</sup>); la dissolution se fait en quelques minutes avec un léger échauffement sensible à la main.

On ajoute par petites portions 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'une solution aqueuse de potasse renfermant 56<sup>g</sup> KOH (1<sup>mol</sup>); cette concentration correspond à peu près à la potasse à  $\frac{1}{1}$ .

On évite une élévation notable de la température en agitant le ballon dans un mélange de glace et de sel. Il est bon de refroidir aussi au préalable la solution alcaline avec le même mélange.

Quand toute la potasse est ajoutée, il se fait un dépôt de bromure de potassium, et la liqueur, rouge au début, est seulement un peu jaune.

Bien qu'en solution très sursaturée, l'acétamide bromée qui s'est formée ne cristallise que par addition d'un germe; tout le produit se prend alors en une masse épaisse.

---

(<sup>1</sup>) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 408.

On essore soigneusement. Le filtrat refroidi à  $-15^{\circ}$  donne un nouveau dépôt.

En chassant une partie de l'eau dans le vide à  $30^{\circ}$ - $40^{\circ}$ , on peut faire encore quelques récoltes, qu'on joint aux précédentes.

On étale le tout sur du papier et on laisse sécher à la température ordinaire pendant une journée environ.

Le produit est ensuite épuisé par dix fois son poids de chloroforme bouillant, utilisé en trois ou quatre fois. Le bromure de potassium reste sur le filtre; l'acétamide bromée cristallise par refroidissement.

Le rendement peut atteindre facilement 80 pour 100 du rendement théorique.

*Propriétés.* — L'acétamide bromée existe sous deux formes : hydratée  $\text{CH}^3\text{CO NHBr} + \text{H}^2\text{O}$ , ou anhydre  $\text{CH}^3\text{CO NHBr}$ .

Le produit obtenu dans l'opération précédente est généralement un mélange de ces deux formes.

1. *Produit hydraté.* — Pour avoir le produit hydraté, il suffit de dissoudre ce mélange dans son poids d'eau à  $50^{\circ}$  et de laisser refroidir. La solution reste facilement sursaturée, mais cristallise par l'introduction d'un germe.

On obtient ainsi des cristaux qui peuvent atteindre plusieurs centimètres quand on les nourrit dans leur eau-mère.

*Caractères cristallographiques.* — Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique, leur particule est hémiaxe dichosymétrique, ce qui entraîne l'hémimorphie.

Ils présentent, en effet, les faces  $pg^1h^1$  bien développées et, à une des extrémités seulement, les faces  $e^1$  en biseau sur les arêtes ( $pg^1$ ).

Ils sont généralement aplatis suivant  $g^1$  et allongés tantôt suivant  $h^1 g^1$ , tantôt suivant  $p g^1$  :

$$pe^1 = 34^{\circ}50'.$$

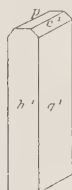


Fig. 1.

Le plan des axes optiques est dans  $h^1$ , la bissectrice aiguë perpendiculaire à  $p$ . Signe optique : négatif. Écartement des axes  $2E = 127^{\circ}$ .

J'ai mesuré la biréfringence :

- 1° Sur une lame parallèle à  $h^1$  :  $n_g - n_p = 0,064$ ;
- 2° Sur une lame parallèle à  $p$  :  $n_g - n_m = 0,030$ .

La dispersion est très faible.

L'acétamide bromée hydratée s'altère peu à peu avec dégagement de brome. Les cristaux, presque incolores au début, deviennent complètement rouges.

L'ébullition dans l'eau, l'alcool et même l'éther, la détruit très rapidement.

2. *Produit anhydre.* — L'obtention de l'acétamide bromée anhydre est particulièrement importante pour la préparation du dérivé bromé-sodé.

Les cristaux hydratés perdent très difficilement leur eau dans le vide sur l'acide sulfurique. Ils se déshydratent au contraire très bien à l'étuve à  $50^{\circ}$ . Après une

dessiccation complète qui demande deux à trois jours, on reprend par le chloroforme bouillant sec.

Par refroidissement, on obtient l'acétamide bromée anhydre en fines aiguilles parfaitement blanches, brillantes. Point de fusion  $106^{\circ}$ .

Ces aiguilles sont trop fines pour se prêter à une étude cristallographique.

Fondues sur une lamelle et observées en lumière convergente, après solidification, elles ont paru uniaxes négatives.

Le produit anhydre se conserve beaucoup mieux que le produit hydraté. Enfermé dans un flacon bien bouché, il ne subit qu'un faible jaunissement tout à fait insignifiant.

#### ACÉTAMIDE CHLORÉE



*Préparation.* — Hofmann a préparé l'acétamide chlorée <sup>(1)</sup> par l'action de l'acide chlorhydrique sur le produit bromé correspondant. Mais les rendements sont très faibles.

Je me suis servi avec avantage pour obtenir ce corps de la méthode qui a permis à Chattaway de préparer l'urée dichlorée <sup>(2)</sup>.

On dissout 59<sup>g</sup> d'acétamide ( $1^{\text{mol}}$ ) dans 100<sup>g</sup> d'eau. On ajoute 40<sup>g</sup> d'oxyde de zinc ( $0^{\text{mol}}, 5$ ). On refroidit à  $-5^{\circ}$  par un mélange de glace et de sel, et l'on fait rapidement passer dans la solution 71<sup>g</sup> de chlore ( $2^{\text{at}}$ ).

Le chlore est absorbé avec une facilité vraiment surprenante. L'oxyde de zinc diminue peu à peu et finit par disparaître complètement.

---

<sup>(1)</sup> HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 410.

<sup>(2)</sup> CHATTAWAY, *Chem. Soc. Abstracts*, 1909, p. 90 et *Transact.*, p. 464.

Presque aussitôt, l'acétamide chlorée cristallise et enveloppe toute la masse. On refroidit à  $-15^{\circ}$  et l'on essore aussi bien que possible.

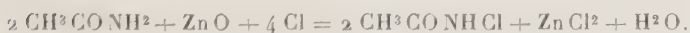
Les cristaux sont dissous dans la benzine bouillante. Un peu d'eau-mère entraînée, chargée de chlorure de zinc, reste au fond. On décante sur un filtre chaud.

Par refroidissement, on obtient une abondante cristallisation d'acétamide chlorée.

La récolte peut atteindre 60<sup>g</sup> à 70<sup>g</sup>.

L'oxyde de zinc peut être remplacé par 20<sup>g</sup> de magnésie.

L'équation qui représente la préparation est la suivante



*Propriétés.* — L'acétamide chlorée est en lamelles micacées *anhydres*, très soluble dans l'éther, d'où elle cristallise par évaporation, dans le chloroforme bouillant, d'où elle cristallise par refroidissement. Elle se dissout moins bien dans la benzine bouillante, très peu dans la benzine froide. Le chloroforme est moins bon que la benzine pour la purification, parce que la séparation du chlorure de zinc y est plus pénible.

Point de fusion  $110^{\circ}$ .

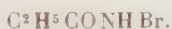
L'acétamide chlorée est assez facilement altérée par l'eau, surtout à l'ébullition.

#### *Analyse.*

0<sup>g</sup>,4100 ont donné 0<sup>g</sup>,6247 de chlorure d'argent.

|                  |         | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^2\text{H}^4\text{ONCl}$ . |
|------------------|---------|--------------------------------------------------------|
|                  | Trouvé. |                                                        |
| Cl pour 100..... | 37,7    | 37,96                                                  |

## PROPIONAMIDE BROMÉE



*Préparation.* — La préparation de la propionamide bromée (1) est tout à fait analogue à celle de l'acétamide bromée.

Les proportions de matières à employer sont celles qui correspondent à l'équation



Le rendement atteint facilement 70 pour 100.

Il importe de bien refroidir et d'agiter constamment en ajoutant la potasse.

La solution obtenue reste facilement sursaturée. On fait cesser la sursaturation avec un germe.

Lorsque j'ai préparé ce corps pour la première fois, je n'avais pas de germe à ma disposition ; j'ai pu faire cesser la sursaturation avec un cristal d'acétamide bromée.

*Propriétés.* — La propionamide bromée est anhydre, même quand on l'a fait cristalliser dans l'eau.

Elle est très soluble dans le chloroforme, beaucoup plus que le dérivé de l'acétamide.

Pour la séparer de ce solvant, il suffit de refroidir à — 15°.

La propionamide bromée est en fines aiguilles blanches, fusibles à 80°.

Fondue sur une lamelle, et cristallisée par refroidissement, elle ressemble beaucoup à l'acétamide bromée et paraît, comme elle, uniaxe négative. Peut-être les deux corps sont-ils isomorphes, ce qui expliquerait l'aptitude de l'une à faire cristalliser l'autre ? Malheureusement, l'étude cristallographique n'est guère possible.

---

(1) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 752.

## PROPIONAMIDE CHLORÉE



La propionamide, traitée par le chlore en présence d'oxyde de zinc, a fourni des cristaux fondant à 34° de propionamide chlorée, que je me suis borné à analyser après une cristallisation dans la benzine.

0<sup>g</sup>, 1480 ont donné 0<sup>g</sup>, 1929 de chlorure d'argent.

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^3\text{H}^5\text{ONCl.}$ |
|------------------|---------|-------------------------------------------------------|
| Cl pour 100..... | 32,3    | 33,0                                                  |

## ISOBUTYRAMIDE BROMÉE



*Préparation.* — Le procédé de préparation qui donne d'excellents rendements dans le cas de l'acétamide et de la propionamide ne convient plus dans le cas de l'isobutyramide; comme l'avait déjà signalé Hofmann. Il se forme à côté du produit cherché une abondante huile rouge bromée incristallisable.

On évite la formation de cette huile et l'on arrive à des rendements de plus de 80 pour 100 en opérant de la façon suivante :

On dissout 87<sup>g</sup> d'isobutyramide (1<sup>mol</sup>) dans 160<sup>g</sup> de brome (2<sup>at</sup>) et 500<sup>g</sup> de chloroforme. On refroidit à — 15° au moyen de glace et de sel.

On ajoute, par petites portions, 200<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'une solution de potasse renfermant 56<sup>g</sup> KOH, refroidie aussi à — 15°.

Il faut aller lentement et agiter vigoureusement à chaque addition de potasse; autrement, il se forme de la butyramide bromée-potassée, qui se décompose avec un

sifflement caractéristique, en donnant un éther isocyanique qui pique vivement les yeux.

Quand toute la potasse est ajoutée, on laisse reposer quelque temps dans le mélange réfrigérant; on essore le produit formé.

On reprend ensuite par 500<sup>g</sup> de chloroforme bouillant, utilisés en deux ou trois fois.

Celui-ci refroidi à  $-15^{\circ}$  laisse déposer 145<sup>g</sup> de produit pur.

*Propriétés.* — L'isobutyramide bromée est anhydre, très soluble dans le chloroforme et dans l'eau, à la température ordinaire, beaucoup moins à  $-15^{\circ}$ .

Elle cristallise en fines aiguilles blanches, qui jaunissent assez vite à l'air; mais l'altération n'est que superficielle et insignifiante. Point de fusion  $92^{\circ}$ .

Étudiée par fusion et solidification sur une lamelle, elle paraît uniaxe négative, comme l'acétamide et la propionamide bromées.

#### BENZAMIDE BROMÉE



*Préparation.* — J'ai appliqué à la préparation de la benzamide bromée (<sup>1</sup>) la méthode qui m'avait donné de si bons résultats dans le cas de l'isobutyramide :

On dissout 16<sup>g</sup> de brome (2<sup>at</sup>) dans 160<sup>g</sup> de chloroforme. On ajoute 12<sup>g</sup> de benzamide (1<sup>mol</sup>) et l'on chauffe pour dissoudre celle-ci, ce qui ne demande qu'une très courte ébullition.

On refroidit jusque vers  $40^{\circ}$ , et l'on agite avec une solution de 5<sup>g</sup>,6 de potasse (1<sup>mol</sup>) dans 30<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau.

Il se forme dès les premières additions de potasse un précipité brun, qui disparaît ensuite.

---

(<sup>1</sup>) HOOGWERFF et VAN DORP, *Rec. Pays-Bas*, t. VIII, 1889, p. 189.

Par refroidissement, la benzamide bromée cristallise.  
Rendement : 15%.

Il faut éviter soigneusement d'opérer au-dessus de 40°. Le rendement se trouve alors considérablement diminué. Au-dessous de 40°, on est gêné par la cristallisation de la benzamide.

*Propriétés.* — La benzamide bromée se dissout passablement dans le chloroforme bouillant, et cristallise par refroidissement, en jolis petits cristaux isolés, incolores, ou légèrement ambrés, d'un éclat adamantin caractéristique.

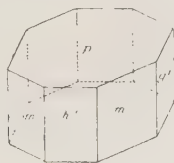


Fig. 2.

*Caractères cristallographiques.* — Ces cristaux appartiennent au système monoclinique. Ils sont toujours de forme très simple, présentant les faces  $pg^1h^1$  et  $m$ , à peu près également développées. Ils présentent un clivage parfait, brillant, suivant  $g^1$ ,

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| Angles mesurés : $ph^1$ ..... | 80° 42' |
| » $mm$ (sur $h$ ).....        | 37° 4'  |

Le plan des axes optiques est perpendiculaire à  $g^1$ , la bissectrice aiguë sensiblement normale à  $h^1$  :

|                              |              |
|------------------------------|--------------|
| Signe optique .....          | Négatif      |
| Angle des axes : 2 E.....    | 115°         |
| Dispersion très faible ..... | $v > \rho$ . |

## CHAPITRE II.

## Sels des amides halogénées.

## ACÉTAMIDE BROMÉE-SODÉE



*Préparation.* — On dissout 2<sup>g</sup>,3 de sodium ( $1^{\text{mol}}$ ) dans 40<sup>g</sup> d'alcool absolu. On refroidit à  $-15^\circ$  et l'on ajoute 16<sup>g</sup> ( $1^{\text{mol}}$ ) d'acétamide bromée *anhydre*, cristallisée dans le chloroforme, séchée à l'étuve à  $50^\circ$ - $60^\circ$ .

Les cristaux d'amide bromée se dissolvent rapidement et l'on obtient une solution parfaitement incolore ayant un peu l'odeur d'hypochlorite.

On précipite cette solution par une grande masse d'éther (environ 2<sup>kg</sup>) refroidi à  $-15^\circ$ .

Pour éviter que le précipité ne s'attache aux parois du ballon où se fait l'opération, il est bon d'effectuer la précipitation en deux temps : diluer d'abord la solution alcoolique dans 100<sup>g</sup> d'éther environ, puis verser le tout dans la grande masse d'éther en agitant vivement.

On laisse reposer environ 5 minutes pour donner au précipité le temps de se rassembler. On essore ensuite et on lave à l'éther anhydre toujours à  $-15^\circ$ . Il faut opérer aussi rapidement que possible afin d'éviter l'action de l'humidité de l'air qui altère le produit.

On sèche finalement dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le rendement est quantitatif.

*Propriétés.* — Le corps ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre blanche, farineuse, microcristalline,

très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme (1).

Il est généralement stable à la température ordinaire, mais se décompose à 80°-90°, avec une explosion assez violente et une odeur intense d'éther isocyanique.

Son maniement n'est pas sans danger : 60<sup>g</sup> de produit fraîchement préparé et séché ont fait explosion à la *température ordinaire*, par le simple contact avec une spatule de platine.

Un fragment du même corps jeté au fond d'un verre mouillé a détoné en arrivant au contact de l'eau, probablement par suite d'un échauffement local. Une explosion violente, due sans doute à la même cause, s'est produite dans l'action de l'ammoniaque dissoute dans l'éther, une autre dans l'action du malonate d'éthyle. Chaque fois, la fiole qui contenait le produit a été mise en morceaux.

Le corps est beaucoup moins explosif quand on le prépare avec de l'alcool ordinaire au lieu d'alcool absolu ; il est alors moins pur et semble retenir de l'eau. Les explosions sont aussi bien moins violentes quand le corps a séjourné quelque temps à l'air libre.

J'ai pu doser le sodium et le brome renfermé dans le produit.

Pour cela, on le dissout dans l'eau : il faut verser l'eau rapidement pour éviter une explosion.

On chauffe ensuite avec de l'acide sulfurique pour le dosage du sodium, avec du nitrate d'argent et un peu d'acide nitrique pour le dosage du brome.

|      |        |           |        |                                 |
|------|--------|-----------|--------|---------------------------------|
| I.   | 0,4286 | ont donné | 0,4939 | AgBr                            |
| II.  | 0,4353 | »         | 0,5021 | AgBr                            |
| III. | 0,6277 | »         | 0,7246 | AgBr                            |
| IV.  | 0,4008 | »         | 0,1760 | So <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> |

---

(1) Pour l'action de l'eau, se reporter à la page 16, et pour celle de l'alcool à la page 55.

|                | I.   | II.  | III. | IV.   | Calculé<br>pour<br>$C^2H^3ONNaBr$ . |
|----------------|------|------|------|-------|-------------------------------------|
| Br pour 100... | 49,1 | 49,1 | 49,2 |       | 50,00                               |
| Na   »   ...   |      |      |      | 14,22 | 14,37                               |

## SEL D'ARGENT



On dissout 0<sup>g</sup>,5 d'acétamide bromée-sodée dans 50<sup>g</sup> d'eau, ou, plus simplement, on dilue 5<sup>cm³</sup> de potasse normale dans 50<sup>cm³</sup> d'eau et l'on ajoute 0<sup>g</sup>,7 d'acétamide bromée.

La solution obtenue, parfaitement incolore, additionnée de nitrate d'argent fournit un précipité blanc abondant.

Ce précipité essoré, lavé à l'eau est abandonné sur une assiette poreuse. Il se teinte légèrement en gris.

Il est impossible de le manier quand il est sec, car le moindre contact suffit pour le faire détoner. L'explosion s'accompagne d'un léger nuage rouge (brome?) à odeur intense d'éther isocyanique, et laisse sur la porcelaine de l'assiette un léger enduit métallique.

La détonation est particulièrement violente trois ou quatre heures après la préparation du produit. Elle est alors comparable à celles qu'on obtient avec le fulminate d'argent. Il est prudent de n'opérer toujours que sur de faibles quantités de matière.

Dans l'espace de 24 heures, le corps s'altère complètement; ses propriétés explosives disparaissent.

*Action de l'acide nitrique.* — L'action de l'acide nitrique sur ce dérivé est assez intéressante parce qu'elle permet d'obtenir quelques renseignements sur l'état de l'acétamide bromée-sodée dans ses solutions aqueuses.

Le précipité argentique obtenu avec une solution fraîche d'acétamide bromée-sodée se dissout intégralement dans

l'acide nitrique. Il est donc parfaitement exempt de bromure, comme aussi par conséquent la solution qui l'a fourni. Pour employer une expression très répandue aujourd'hui, le brome est dissimulé dans l'acétamide bromée-sodée, et dans l'acétamide bromée-argentique. Il est bon d'ajouter que la solution nitrique est très instable et que le bromure d'argent ne tarde pas à précipiter.

Si l'on prépare le précipité argentique avec une solution d'acétamide bromée-sodée faite depuis quelque temps, il ne se dissout que partiellement dans l'acide nitrique; il est souillé de bromure d'argent.

La quantité de bromure d'argent augmente avec l'âge de la solution d'acétamide bromée-sodée, indiquant une décomposition progressive de ce dernier produit.

*Action de l'ammoniaque.* — Le précipité argentique préparé avec une solution fraîche d'acétamide bromée-sodée se dissout instantanément et intégralement dans l'ammoniaque. Après quelques instants, il se fait un vif dégagement d'azote, accompagné d'une précipitation abondante de bromure d'argent.

Dans la solution évaporée, on retrouve de l'acétamide.

*Nature du produit.* — Le mode de préparation du précipité argentique, le dégagement d'éther isocyanique qui accompagne sa décomposition, l'action de l'ammoniaque semblent bien indiquer qu'on a affaire ici au composé  $\text{CH}^3\text{CONAgBr}$  analogue à  $\text{CH}^3\text{CONNaBr}$ .

Malheureusement, je n'ai pas pu faire d'expérience quantitative pour confirmer ces conclusions.

#### ACÉTAMIDE CHLORÉE-SODÉE



L'acétamide chlorée-sodée se prépare exactement comme le dérivé bromé-sodé.

Elle est stable à la température ordinaire, mais un grain chauffé sur une spatule de platine détone violemment.

Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La solution aqueuse précipite en blanc par le nitrate d'argent. Le précipité formé, vraisemblablement  $\text{CH}_3\text{CONAgCl}$ , est entièrement soluble dans l'acide nitrique.

En chauffant légèrement, on précipite tout le chlore à l'état de chlorure d'argent.

La composition de l'acétamide chlorée-sodée résulte des analyses suivantes :

|                                                                                        |      |      |                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------|------|---------------------------------------|
| I. 0 <sup>g</sup> ,8862 ont donné 1 <sup>g</sup> ,0900 AgCl                            |      |      |                                       |
| II. 0 <sup>g</sup> ,4874        »        0 <sup>g</sup> ,3003 $\text{SO}^4\text{Na}^2$ |      |      |                                       |
|                                                                                        |      |      | Calculé<br>pour                       |
|                                                                                        | I.   | II.  | $\text{C}^2\text{H}^3\text{ONNaCl}$ . |
| Cl pour 100.....                                                                       | 30,4 |      | 30,7                                  |
| Na    »        .....                                                                   |      | 19,9 | 19,9                                  |

#### PROPIONAMIDE BROMÉE-SODÉE



La propionamide bromée-sodée se prépare exactement comme l'acétamide bromée-sodée.

Elle est beaucoup moins stable.

On peut la conserver quelques heures dans l'éther anhydre à  $-15^\circ$ ; mais essorée et abandonnée à la température ordinaire, elle se décompose en fusant, au bout de quelques minutes. Cette décomposition est accompagnée d'une forte odeur d'éther isocyanique et laisse un résidu de bromure de sodium.

Chauffée sur une spatule de platine, au moment même où l'on vient de la sortir de l'éther, la propionamide bromée-sodée détone violemment.

L'instabilité de ce corps n'a pas permis d'en faire l'ana-

lyse. Mais son analogie avec l'acétamide bromée-sodée, l'étude des produits de sa décomposition spontanée et les nombreuses réactions que j'ai pu réaliser avec lui ne laissent aucun doute sur sa vraie nature.

## ISOBUTYRAMIDE BROMÉE-SODÉE



L'isobutyramide bromée-sodée ressemble beaucoup à la propionamide bromée-sodée.

Elle paraît toutefois plus soluble dans l'alcool et il faut plus d'éther pour la précipiter et surtout pour la laver.

Elle est plus instable encore, et fait explosion dès qu'elle revient à la température ordinaire, toujours avec l'odeur caractéristique d'éther isocyanique, et le résidu habituel de bromure de sodium.

Il faut se hâter beaucoup pour l'introduire dans les milieux où l'on veut la faire réagir.

Je ferai sur sa nature les mêmes remarques que sur celle de la propionamide bromée-sodée.

## CHAPITRE III.

## Décomposition spontanée des amides bromées-sodées.

1. ACÉTAMIDE BROMÉE-SODÉE. — L'acétamide bromée-sodée (4<sup>g</sup>, 0), récemment préparée et séchée, est introduite dans un petit obus de bronze muni d'un pointeau.

On chauffe doucement au bain-marie. Vers 80°, la décomposition se produit brusquement.

Les gaz qui se dégagent s'absorbent dans une solution concentrée d'ammoniaque contenue dans un tube à boules analogue à celui de l'appareil de Will et Warentrap.

La solution évaporée laisse un dépôt de méthyl-

urée (1<sup>g</sup>, 5). Il reste dans l'obus de bronze 2<sup>g</sup>, 6 de bromure de sodium.

La théorie exigerait 1<sup>g</sup>, 85 de méthylurée et 2<sup>g</sup>, 6 de bromure de sodium. Le rendement en méthylurée est donc de 80 pour 100.

Il reste certainement un peu de gaz dans l'appareil; d'autre part, malgré la rondelle de plomb utilisée pour la fermeture, l'odeur d'éther isocyanique s'est fait nettement sentir pendant l'opération, manifestant une légère fuite.

Aussi, je ne crois pas m'éloigner beaucoup de la vérité en disant que le dédoublement de l'acétamide bromée-sodée se fait exactement suivant l'équation



Pour identifier plus certainement encore l'isocyanate de méthyle, j'ai recueilli dans une autre expérience, les gaz provenant de l'explosion dans une solution étherée d'aniline.

J'ai obtenu ainsi la méthylphénylurée attendue, fondant à 149°-150°.

**2. PROPIONAMIDE BROMÉE-SODÉE.** — La propionamide bromée-sodée, préparée avec 4<sup>g</sup>, 6 de sodium et 30<sup>g</sup> de propionamide bromée, soigneusement lavée avec une grande masse d'éther anhydre à — 15° est introduite, encore humide et froide, dans 100<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'éther.

Le ballon qui renferme le mélange est immergé dans l'eau glacée; on adapte un réfrigérant ascendant et l'on abandonne le tout à soi-même.

Après quelques instants, la décomposition commence, avec une série de petits crépitements caractéristiques. Quand ces crépitements ont cessé, on distille l'éther. Celui-ci entraîne de l'isocyanate d'éthyle, manifesté par sa vive odeur, piquant fortement le nez et les yeux.

J'ai essayé de séparer les deux produits par distillation

fractionnée, je n'ai pas pu malheureusement y parvenir, les deux produits s'entraînant mutuellement avec une extrême facilité.

1° Pour identifier l'éther isocyanique et en même temps le doser, j'ai agité la solution étherée avec une solution concentrée d'ammoniaque. En évaporant ensuite à sec et recristallisant dans l'acétate d'éthyle, j'ai obtenu 5<sup>g</sup> d'éthylurée fondant à 91°.

Ce rendement correspond à 30 pour 100 du rendement théorique.

2° Dans une autre opération, la solution étherée d'isocyanate d'éthyle a été additionnée d'aniline. Il s'est fait après quelques minutes, une jolie précipitation de cristaux de phényléthylurée fondant à 99° :



Le rendement (9<sup>g</sup>) est du même ordre que le précédent.

3° Enfin, j'ai fait réagir la solution étherée de l'isocyanate d'éthyle sur l'hydrazine.

La réaction fournit un corps très peu soluble dans l'eau, l'alcool et les solvants usuels, qui se dissout assez bien dans l'acide acétique bouillant, et cristallise par refroidissement.

Les cristaux obtenus fondent à 250°. La composition centésimale correspond à la formule



qui serait celle d'une dis-éthylurée (2<sup>mol</sup> d'éthylurée liées par les atomes d'azote).

#### *Analyse.*

0<sup>g</sup>,2181 ont donné 0<sup>g</sup>,1615 H<sup>2</sup>O et 0<sup>g</sup>,3308 CO<sup>2</sup>,  
0<sup>g</sup>,0883 ont donné 25<sup>cm</sup>3,5 N; *t* = 26°,5; H = 761<sup>mm</sup>.

|                   | I.   | II.  | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> N <sup>4</sup> . |
|-------------------|------|------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100.....   | 41,3 |      | 41,4                                                                              |
| H   »       ..... | 8,2  |      | 8,0                                                                               |
| N   »       ..... |      | 31,8 | 32,2                                                                              |

Le même corps a pu être obtenu avec un échantillon d'éther isocyanique préparé par la méthode de Würtz.

Les expériences qui précèdent établissent nettement la formation de l'isocyanate d'éthyle dans le dédoublement spontané de la propionamide bromée-sodée, qu'on peut représenter par l'équation suivante



Le rendement est moins bon que dans le cas de l'acétamide bromée-sodée, puisqu'il n'atteint guère qu'un tiers du rendement théorique.

J'ai cherché la cause de ce déficit et l'ai trouvée en étudiant le résidu de la réaction dans l'éther. Ce résidu est formé principalement de bromure de sodium. Mais celui-ci est imprégné d'un corps liquide soluble dans l'éther, qui peut être facilement extrait et distillé.

Ce corps n'est autre que l'éthyluréthane



résultant évidemment de l'action de l'isocyanate d'éthyle sur l'alcool resté dans la propionamide bromée-sodée, et que les lavages avaient été impuissants à éliminer (*voir* plus loin, p. 56, l'étude de ce corps).

3. ISOBUTYRAMIDE BROMÉE-SODÉE. — La décomposition de l'isobutyramide bromée-sodée a été effectuée au sein de l'éther anhydre, exactement comme celle de la propionamide bromée-sodée.

Il y a formation d'isocyanate d'isopropyle qui distille

avec l'éther



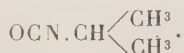
Le résidu de bromure de sodium est accompagné d'isopropyluréthane  $\text{C}^3\text{H}^7\text{NHCO}^2\text{C}^2\text{H}^5$  résultant de l'action de l'éther isocyanique sur l'alcool que renferme toujours le produit primitif et qu'on n'arrive pas à éliminer même après un lavage très prolongé à l'éther anhydre.

L'isocyanate d'isopropyle a été identifié et dosé par transformation en isopropylurée au moyen d'ammoniaque, en phénylisopropylurée au moyen d'aniline.

L'isobutyramide bromée-sodée préparée avec 4<sup>g</sup>, 6 de sodium et 33<sup>g</sup> d'isobutyramide bromée (dans 70<sup>g</sup> d'alcool) a permis d'obtenir : 3<sup>g</sup> d'isopropylurée, 4<sup>g</sup> de phénylisopropylurée et 10<sup>g</sup> d'isopropyluréthane.

Aucun de ces corps n'avait encore été décrit. Je donnerai ici quelques renseignements sur les deux premiers. On trouvera plus loin (p. 57) ce qui concerne le troisième.

#### *Isocyanate d'isopropyle*



J'ai voulu préparer l'isopropylurée et la phénylisopropylurée avec un éther isocyanique d'une autre origine, que je me suis procuré comme suit :

68<sup>g</sup> d'iodure d'isopropyle sont versés sur 60<sup>g</sup> de cyanate d'argent dans un petit ballon qu'on adapte aussitôt à un réfrigérant ascendant; une très vive réaction se produit qu'il est difficile de modérer même en refroidissant avec de la glace; cette réaction terminée, on distille au bain de paraffine en poussant peu à peu la température jusqu'à 150°. On obtient ainsi 15<sup>g</sup> d'un liquide bouillant de 70° à 75° que j'ai utilisé tel quel pour les opérations qui suivent.

*Isopropylurée*

L'isocyanate d'isopropyle agité avec une solution concentrée d'ammoniaque réagit avec échauffement en fournissant un précipité blanc qu'on sèche et cristallise dans l'acétate d'éthyle.

Le corps obtenu est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, très peu dans l'éther, la benzine, le pétrole. Il se dissout assez bien dans le chloroforme ou l'acétate d'éthyle bouillant, et précipite en fines aiguilles par refroidissement.

Seul ou mélangé avec l'isopropylurée provenant de l'isobutyramide bromée-sodée, il fond à 154°.

*Analyse.*

0<sup>g</sup>, 1191 ont donné 27<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 6 N;  $t = 15^\circ$ , H = 769<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> ON <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 27,34   | 27,45                                                               |

*Phénylisopropylurée*

En ajoutant de l'aniline à la solution de l'isocyanate d'isopropyle dans l'éther, on obtient un précipité blanc qu'on essore et lave à l'éther. C'est l'isopropylphénylurée.

Ce composé est très peu soluble dans l'eau, même bouillante; il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, l'acétone. Il cristallise en fines aiguilles de sa solution dans la benzine bouillante.

Son point de fusion est à 156°, et reste le même quand

on mélange le produit avec l'échantillon provenant de l'isobutyramide bromée-sodée.

*Analyse.*

0<sup>g</sup>,1417 ont donné 18<sup>cm</sup><sup>3</sup>,8 N;  $t = 13^{\circ},5$ ;  $H = 768^{\text{mm}}$ .

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> ON <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 15,73   | 15,73                                                                |

## CHAPITRE IV.

### Action de l'alcool sur les dérivés bromés-sodés des amides.

#### 1. MÉTHYLCARBAMATE D'ÉTHYLE



On dissout 2<sup>g</sup>,3 de sodium et 14<sup>g</sup> d'acétamide bromée *anhydre* dans 40<sup>g</sup> d'alcool *absolu*.

On chauffe doucement au bain-marie dans un ballon adapté à un réfrigérant à reflux.

Une vive réaction se produit qui provoque l'ébullition du liquide.

Il se forme un dépôt de bromure de sodium. On ajoute de l'éther pour achever la précipitation de ce sel.

On filtre, on chasse le solvant, et l'on distille le résidu dans le vide.

On obtient ainsi un liquide bouillant à 80° sous 15<sup>mm</sup>, à 170° sous la pression atmosphérique.

Ce corps est identique avec celui que Schreiner <sup>(1)</sup> a obtenu dans l'action de la méthylamine sur le chlorocarbonate d'éthyle.

---

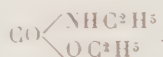
(<sup>1</sup>) SCHREINER, *Journ. prakt.*, t. XXI, p. 124.

J'ai pris sa densité à 15° et son indice de réfraction pour la raie D.

|                           |               |           |
|---------------------------|---------------|-----------|
| $d_{15} = 1,035$          | $n_D = 1,421$ |           |
|                           | Trouvée.      | Calculée. |
| Réfraction moléculaire... | 25,2          | 26,4      |

L'opération qui précède n'est qu'une répétition de celle qu'ont effectuée Lengfeld et Stieglitz avec l'acétamide bromée et le *méthylate* de sodium.

## 2. ETHYLCARBAMATE D'ÉTHYLE



On a déjà rencontré l'éthyluréthane dans l'étude de la décomposition spontanée de la propionamide bromée-sodée (voir p. 52).

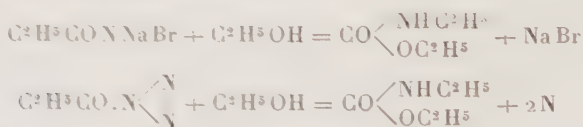
On peut l'obtenir facilement en dissolvant 2<sup>g</sup>,3 de sodium et 15<sup>g</sup> de propionamide bromée dans 40<sup>g</sup> d'alcool absolu. On abandonne le tout à la température ordinaire. La réaction se produit sans qu'on ait besoin de chauffer.

On achève comme dans l'opération précédente.

Rendement : 8<sup>g</sup>.

Le produit obtenu, liquide à la température ordinaire bout à 70°-80° sous 15<sup>mm</sup>, à 170° sous la pression atmosphérique.

Il est identique au corps préparé par Würtz en condensant l'isocyanate d'éthyle et l'alcool. Curtius (\*) l'a obtenu à partir de la propionazide,




---

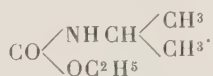
(\*) CURTIUS et HILLE, *Journ. prakt.*, t. LXIV, 1901, p. 401.

J'ai pris sa densité à 15° et son indice de réfraction pour la raie D.

$$d_{15} = 0,997 \quad n_D = 1,423$$

|                           | Trouvée. | Calculée. |
|---------------------------|----------|-----------|
| Réfraction moléculaire... | 29,9     | 31,0      |

ISOPROPYLCARBAMATE D'ÉTHYLE



L'isopropyluréthane obtenue déjà dans la décomposition de l'isobutyramide bromée-sodée (*voir* p. 53) peut être préparée suivant la méthode indiquée pour le corps précédent.

Elle est liquide à la température ordinaire, bout à 79° sous 15<sup>mm</sup>.

Elle est soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle, très peu dans l'eau.

Sa composition résulte de l'analyse suivante

0<sup>g</sup>,2917 ont donné 0<sup>g</sup>,2598 de H<sup>2</sup>O et 0<sup>g</sup>,5859 de CO<sup>2</sup>.

|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>13</sup> O <sup>2</sup> N. |
|--------------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| C pour 100.....    | 54,8    | 54,96                                                               |
| H    »       ..... | 9,9     | 9,9                                                                 |

On trouve pour la densité et l'indice de réfraction,

$$d_{15} = 0,957 \quad n_D = 1,424$$

|                           | Trouvée. | Calculée. |
|---------------------------|----------|-----------|
| Réfraction moléculaire... | 34,9     | 35,6      |

## CHAPITRE V.

Action des amides bromées-sodées  
sur les uréthanes : éthers uréocarboniques.

## I. DÉRIVÉS OBTENUS AVEC L'ACÉTAMIDE BROMÉE-SODÉE.

## 1. MÉTHYLURÉOCARBONATE D'ÉTHYLE



I. On met 32<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'acétamide bromée-sodée en suspension dans 100<sup>g</sup> de benzine, et l'on ajoute 18<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'uréthane (carbamate d'éthyle).

On laisse le tout une demi-journée à soi-même à une douce chaleur (40° environ).

Le lendemain, on fait bouillir la benzine, filtre chaud, épuise avec une nouvelle portion de benzine qu'on réunit à la précédente.

Le liquide complètement évaporé laisse un résidu solide qu'on fait recristalliser dans 2 fois son poids d'eau bouillante.

On obtient ainsi 25<sup>g</sup> d'uréide et 20<sup>g</sup> de bromure de sodium, correspondant à l'équation



Le rendement en uréide atteint près de 80 pour 100 du rendement théorique.

II. Afin d'établir la nature de ce corps, j'en ai fait la synthèse par un autre procédé: action du chlorocarbonate d'éthyle sur la méthylurée, conformément à l'équation



On chauffe 2 heures à  $110^{\circ}$ , au réfrigérant ascendant, un mélange de  $15^{\text{g}}$  ( $1^{\text{mol}}$ ) de méthylurée et de  $22^{\text{g}}$  ( $1^{\text{mol}}$ ) de chlorocarbonate d'éthyle. La réaction est accompagnée d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

On épuise à l'acétate d'éthyle qui laisse un produit visqueux, et donne par évaporation l'uréide qu'on fait recristalliser dans l'eau. Le rendement est assez faible, 30 pour 100 environ.

*Propriétés.* — Les propriétés de l'uréide préparée par l'un ou l'autre procédé sont identiques. Elle cristallise en petites aiguilles blanches qui fondent à  $134^{\circ}$ ; le mélange des deux échantillons fond au même point.

Elle est un peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante. Elle se dissout mieux dans l'alcool, l'acétate d'éthyle, la benzine, et surtout dans le chloroforme ou l'acide acétique. L'éther ordinaire et l'éther de pétrole n'en dissolvent que de faibles quantités.

#### Analyses.

- I.  $0^{\text{g}}, 2364$  ont donné  $0^{\text{g}}, 1498$  de  $\text{H}^2\text{O}$  et  $0^{\text{g}}, 3601$  de  $\text{CO}^2$ .  
 II.  $0^{\text{g}}, 2171$  »  $0^{\text{g}}, 1353$  de  $\text{H}^2\text{O}$  et  $0^{\text{g}}, 3285$  de  $\text{CO}^2$ .  
 III.  $0^{\text{g}}, 2630$  »  $0^{\text{g}}, 1632$  de  $\text{H}^2\text{O}$  et  $0^{\text{g}}, 3966$  de  $\text{CO}^2$ .  
 IV.  $0^{\text{g}}, 1154$  ont fourni  $19^{\text{cm}^3}, 2$  N;  $t = 20^{\circ}, 8$ ;  $H = 766^{\text{mm}}$ .  
 V.  $0^{\text{g}}, 1312$  »  $22^{\text{cm}^3}, 3$  N;  $t = 20^{\circ}, 5$ ;  $H = 761^{\text{mm}}$ .

|               | I.    | II.   | III.  | IV.   | V.   | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3\text{N}^2$ . |
|---------------|-------|-------|-------|-------|------|--------------------------------------------------------------------|
| C pour 100... | 41,55 | 41,26 | 41,12 |       |      | 41,09                                                              |
| H » ...       | 7,04  | 6,93  | 6,89  |       |      | 6,85                                                               |
| N » ...       |       |       |       | 19,01 | 19,3 | 19,02                                                              |

Les analyses III et V ont été faites avec le corps obtenu au moyen du chlorocarbonate d'éthyle; les autres avec un échantillon provenant de l'acétamide bromée-sodée.

## 2. MÉTHYLURÉOCARBONATE DE MÉTHYLE



J'ai préparé cette uréide par l'action de l'acétamide bromée-sodée (16<sup>g</sup>) sur le carbamate de méthyle  $\text{NH}^2\text{CO}^2\text{CH}^3$  (8<sup>g</sup>), dans la benzine (100<sup>g</sup>).

Mais, au lieu d'attendre une demi-journée comme dans l'expérience précédente, j'ai chauffé au bain-marie. La réaction est alors très vive, effectuée en quelques minutes. Le ballon où l'on opère doit être adapté à un bon réfrigérant ascendant.

Les propriétés du corps obtenu sont très voisines de celles de l'éther éthylique correspondant. Il fond notablement plus haut, 163°.

Fondu sur une lamelle, il donne en refroidissant des cristaux biaxes, dont un assez grand nombre sont orientés perpendiculairement à la bissectrice aiguë. Angle des axes,  $2E = 66^\circ$ , approximativement. Signe optique : négatif.

*Analyses.*

I. 0<sup>g</sup>, 2788 ont donné 0<sup>g</sup>, 1617 de  $\text{H}^2\text{O}$  et 0<sup>g</sup>, 3750 de  $\text{CO}^2$ .

II. 0<sup>g</sup>, 1118 » 20<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 7 de N;  $t = 18^\circ$ ,  $H = 761^{\text{mm}}$ .

|                 | I.   | II.   | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^3\text{N}^2$ . |
|-----------------|------|-------|-----------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 36,6 |       | 36,4                                                            |
| H » .....       | 6,4  |       | 6,1                                                             |
| N » .....       |      | 21,28 | 21,21                                                           |

## 3. MÉTHYLURÉOCARBONATE DE PROPYLE



Même mode de préparation que pour l'éther méthylique,

en utilisant cette fois le carbamate de propyle



Corps analogue aux précédents, moins soluble dans l'eau.

Point de fusion  $130^\circ$ .

*Analyse.*

0<sup>g</sup>, 2124 ont donné 32<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 7 de N;  $t = 18^\circ$ ,  $\text{H} = 760^{\text{mm}}$ .

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3\text{N}^2$ . |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 17,69   | 17,5                                                               |

II. — DÉRIVÉS OBTENUS AVEC LA PROPIONAMIDE BROMÉE-SODÉE.

Les réactions des uréthanes sur la propionamide bromée-sodée sont un peu plus délicates à réaliser que les précédentes, à cause de la facilité avec laquelle ce dérivé se décompose à la température ordinaire.

On y arrive néanmoins et les rendements sont très satisfaisants (oscillant entre 50 et 75 pour 100).

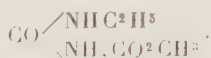
Il faut préparer la propionamide bromée-sodée à  $-15^\circ$ , au moment même de s'en servir, et l'immerger pendant qu'elle est encore froide et imprégnée d'éther, dans la benzine qui renferme l'uréthane.

La réaction se produit peu de temps après sans qu'on ait besoin de chauffer. Elle s'accompagne généralement d'un grand dégagement de chaleur. Il est bon d'agiter pour uniformiser la température. Si la réaction s'emballe trop, on la modère par des affusions d'eau froide.

Le traitement s'achève comme dans les expériences précédentes. Il suffit d'une cristallisation dans l'eau (un peu alcoolisée pour les termes supérieurs) pour obtenir le corps pur.

J'ai pu ainsi préparer les composés suivants :

## 1. ETHYLURÉOCARBONATE DE MÉTHYLE



Avec la propionamide bromée-sodée (préparée à partir de 4<sup>g</sup>,6 Na, 30<sup>g</sup> C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>CONHBr) et le carbamate de méthyle (15<sup>g</sup>), dans 200<sup>g</sup> de benzine.

Assez soluble dans l'eau bouillante, cristallisant à froid en aiguilles. Très soluble dans les solvants organiques.

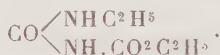
Point de fusion 95°. Se sublime facilement à 40° - 50°.

*Analyse.*

0<sup>g</sup>, 1258 ont donné 20<sup>cm</sup>³, 3 de N;  $t = 14^\circ$ ;  $H = 763^{\text{mm}}$ .

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 18,98   | 19,18                                                                             |

## 2. ETHYLURÉOCARBONATE D'ÉTHYLE



Même quantité de propionamide bromée-sodée et 18<sup>g</sup> de carbamate d'éthyle.

Très soluble dans l'eau et les solvants organiques. Donne de jolies aiguilles dans l'éther de pétrole.

Point de fusion 72°.

Ce corps a déjà été préparé par Jacoby<sup>(1)</sup>, en condensant l'éthylamine avec le cyanate de carboxéthyle,



Cet auteur lui attribue un point de fusion un peu inférieur, 64° - 65°.

---

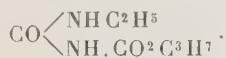
(<sup>1</sup>) JACOBY, *Thèse*, Berlin, 1907.

*Analyses.*

- I. 0<sup>g</sup>, 2738 ont donné 0<sup>g</sup>, 1908 de H<sup>2</sup>O et 0<sup>g</sup>, 4551 de CO<sup>2</sup>.  
 II. 0<sup>g</sup>, 1545 » 24<sup>cm</sup><sup>3</sup> de N;  $t = 19^{\circ}, 5$ ;  $H = 758^{\text{mm}}$ .

|                 | I.   | II.  | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|------|------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 45,3 |      | 45,0                                                                              |
| H » .....       | 7,7  |      | 7,5                                                                               |
| N » .....       |      | 17,7 | 17,5                                                                              |

3. ETHYLURÉOCARBONATE DE PROPYLE



Même quantité de propionamide bromée-sodée et 20<sup>g</sup> de carbamate de propyle.

Peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans les solvants organiques.

Petites lamelles très biréfringentes, allongées suivant l'une des directions d'extinction.

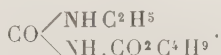
Point de fusion 81°.

*Analyse.*

0<sup>g</sup>, 1523 ont donné 20<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 9 de N;  $t = 14^{\circ}, 5$ ;  $H = 758^{\text{mm}}$ .

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 16,0    | 16,1                                                                              |

4. ETHYLURÉOCARBONATE D'ISOBUTYLE



Même quantité de propionamide bromée-sodée et 23<sup>g</sup> de carbamate d'isobutyle NH<sup>2</sup>CO<sup>2</sup>C<sup>4</sup>H<sup>9</sup>. Très peu soluble dans l'eau même bouillante. Cristallise facilement dans l'éther de pétrole.

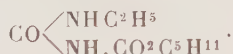
Lamelles fondant à  $87^{\circ}$ , très biréfringentes, allongées suivant une des directions d'extinction.

*Analyse.*

0<sup>g</sup>,1748 ont donné 22<sup>cm</sup><sup>3</sup>,7 de N;  $t = 15^{\circ}$ ; H = 761<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 15,1    | 14,9                                                                              |

5. ETHYLURÉOCARBONATE D'ISOAMYLE



Même quantité de propionamide bromée-sodée et 26<sup>g</sup> de carbamate d'isoamyle NH<sup>2</sup>CO<sup>2</sup>C<sup>3</sup>H<sup>11</sup>.

Très peu soluble dans l'eau bouillante.

Cristallise, dans l'éther de pétrole, en aiguilles fondant à  $67^{\circ}$ - $68^{\circ}$ , s'éteignant entre nicols croisés, suivant la direction d'allongement.

*Analyse.*

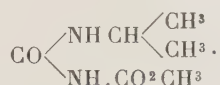
0<sup>g</sup>,1906 ont donné 22<sup>cm</sup><sup>3</sup>,8 de N;  $t = 17^{\circ}$ ; H = 766<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>9</sup> H <sup>18</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 13,9    | 13,9                                                                              |

III. — DÉRIVÉS OBTENUS AVEC L'ISOBUTYRAMIDE BROMÉE-SODÉE.

La condensation des uréthanes avec l'isobutyramide bromée-sodée se fait comme avec la propionamide bromée-sodée, mais les opérations sont plus délicates encore; je n'ai préparé que les deux dérivés suivants:

## 1. ISOPROPYLURÉOCARBONATE DE MÉTHYLE



Obtenu avec l'isobutyramide bromée-sodée (préparée à partir de 2<sup>g</sup>,3 Na et 17<sup>g</sup> C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>CONHBr) et le carbamate de méthyle (7<sup>g</sup>) dans la benzine (100<sup>g</sup>).

Ce corps est assez facilement soluble dans l'eau et les solvants organiques, d'où il se sépare en petits cristaux bien formés fusibles à 70°.

*Analyse.*

08,1329 ont donné 20<sup>cm</sup>³,3 de N;  $t = 15^\circ$ ;  $H = 760^{\text{mm}}$ .

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 17,8    | 17,5                                                                              |

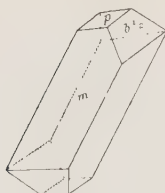


Fig. 3.

*Caractères cristallographiques.* — L'isopropyluréocarbonate de méthyle cristallise dans le système monoclinique, en petits prismes présentant les faces  $mpb^{\frac{1}{2}}$  bien développées, allongés suivant l'arête  $mm$ .

$$ph^1(001)(100) = 64^\circ, 27', \quad a : b : c = 0,697 : 1 : 1,115$$

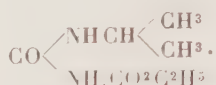
M. 5

Angles des normales.

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| $mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$ .....         | 64.18 |
| $mp(110)(001)$ .....                     | 68.35 |
| $pb^{\frac{1}{2}}(001)(\bar{1}11)$ ..... | 80.2  |

Le plan des axes optiques est dans  $g^1$ .

## 2. ISOPROPYLURÉOCARBONATE D'ÉTHYLE



Préparé avec la même quantité d'isobutyramide bromée-sodée et 9<sup>g</sup> de carbamate d'éthyle.

Petits cristaux fusibles à 40°.

Peu solubles dans l'eau. Se dissolvent facilement dans l'éther de pétrole d'où ils se séparent par refroidissement à 0°.

### Analyse.

0<sup>g</sup>,1673 ont donné 23<sup>cm</sup><sub>3</sub>,1 de N;  $t = 15^\circ$ ;  $H = 764^{\text{mm}}$ .

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>7</sup> H <sup>13</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 16,2    | 16,1                                                                              |

## CHAPITRE VI.

### I. — ACTION D'UNE AMIDE SUR SON DÉRIVÉ BROMÉ-SODÉ.

1. ACÉTAMIDE ET SON DÉRIVÉ BROMÉ-SODÉ. — A 50<sup>g</sup> de benzine, on ajoute 6<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'acétamide puis 16<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'acétamide bromée-sodée, récemment préparée, séchée dans le vide.

On chauffe légèrement au bain-marie. Une vive réac-

tion se produit qui provoque l'ébullition de la benzine, et s'achève en quelques minutes. On filtre le liquide bouillant, on épuise plusieurs fois encore à la benzine et une dernière fois à l'acétate d'éthyle.

Il reste 10<sup>g</sup> de bromure de sodium.

Les liquides évaporés laissent déposer 9<sup>g</sup> d'acétylméthylurée



*Propriétés du corps obtenu.* — Le corps obtenu est identique à celui qu'Hofmann a préparé par l'action du brome et de la soude sur l'acétamide (<sup>1</sup>). Point de fusion 180°.

Traité par l'acide nitrique, il fournit du nitrate de méthylurée fondant à 128°.

Dissous dans l'eau, l'alcool ou l'acétate d'éthyle, il fournit des cristaux rarement simples et bien formés. Ce n'est que sur les tout petits échantillons que les angles ont pu être mesurés assez péniblement d'ailleurs.

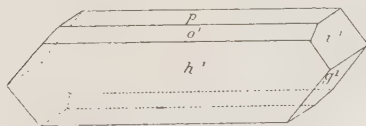


Fig. 4.

*Caractères cristallographiques.* — Les cristaux appartiennent au système triclinique, présentant les faces  $ph^1$   $g^1$   $i^1$  bien développées, la face  $o^1$  généralement réduite; ils sont le plus souvent aplatis suivant  $h^1$ .

(<sup>1</sup>) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XIV, 1881, p. 2725.

*Système triclinique.*

$$a:b:c = 1,483:1:0,9953.$$

| Angles plans.            |        | Angles dièdres. |           |
|--------------------------|--------|-----------------|-----------|
| $\alpha(bc)$ .....       | 66,8'  | $a$ .....       | 68,13'    |
| $\beta(ca)$ ... ..       | 107,10 | $b$ .....       | 104       |
| $\gamma(ab)$ .....       | 101,4  | $c$ .....       | 94,47     |
| Angles des normales      |        |                 |           |
|                          |        | mesurés.        | calculés. |
| $ph^1$ (001)(100).....   | 76     |                 | Fond.     |
| $pg^1$ (001)(010).....   | 111,47 |                 | "         |
| $h^1g^1$ (100)(010)..... | 85,13  |                 | "         |
| $po^1$ (001)(101).....   | 28,26  |                 | "         |
| $pi^1$ (001)(011).....   | 54,34  |                 | "         |
| $hi^1$ (100)(011).....   | 73,20  |                 | 73°, 1'   |

Le plan des axes optiques est sensiblement en zone avec  $po^1 h^1$ , la bissectrice aiguë voisine de la normale à  $o^1$ .

Fondu sur une lamelle, le corps donne en refroidissant des cristaux dont un grand nombre sont orientés perpendiculairement à la bissectrice aiguë ce qui a permis de mesurer approximativement l'angle des axes :  $2E = 51^\circ$ .

Signe optique : négatif.

Dispersion faible.

2. PROPIONAMIDE ET SON DÉRIVÉ BROMÉ-SODÉ. — A 100<sup>g</sup> de benzine bien sèche on ajoute 7<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de propionamide, et environ 17<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de propionamide bromée-sodée préparée sur le champ avec 15<sup>g</sup> de propionamide bromée et 2<sup>g</sup>,3 de sodium.

Après 15 minutes environ, la réaction commence avec échauffement local très sensible à la main; elle se poursuit en faisant entendre une série de petits crépitements.

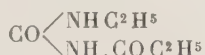
On évite un échauffement trop considérable et un

emballement de la réaction, par une agitation continue qui uniformise la température, et par des affusions d'eau froide.

Quand les crépitements cessent, la réaction est terminée.

On porte à l'ébullition, on filtre pour séparer le bromure de sodium formé.

Le liquide évaporé laisse déposer de fines aiguilles de propionyléthylurée



Rendement 8%.

*Propriétés du corps obtenu.* — Cette uréide est identique à celle qu'Hofmann a préparée en appliquant sa réaction à la propionamide (<sup>1</sup>).

Point de fusion 100°.

Les fines aiguilles qui la constituent se prêtent mal à une étude cristallographique. Fondues sur une lamelle, elles donnent par refroidissement des cristaux transparents très biréfringents. Ces cristaux sont très instables. Au bout de peu de temps, on voit apparaître en un point de la lamelle un trouble qui envahit rapidement tout le reste. La préparation prend un aspect fibreux complètement différent de son aspect antérieur; ce sont probablement les cristaux en aiguilles qui se sont formés aux dépens des autres. La forme instable est la plus fusible. Elle ne se produit pas en présence des germes de l'autre forme.

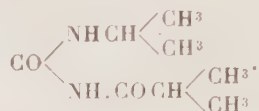
3. ISOBUTYRAMIDE ET SON DÉRIVÉ BROMÉ-SODÉ. — L'isobutyramide et son dérivé bromé-sodé, mis en contact au sein de la benzine se comportent comme leur homologue inférieur dans la réaction qui précède.

Toutefois le rendement de la nouvelle opération est

---

(<sup>1</sup>) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 752.

beaucoup moins satisfaisant : avec 8<sup>g</sup> d'isobutyramide et la quantité correspondante de dérivé bromé-sodé, je n'ai pu obtenir que 4<sup>g</sup> d'isobutyrylisopropylurée,



Une grande partie de l'amide employée reste inaltérée. Il se forme une matière étrangère qui colore la benzine en rouge très foncé.

L'uréide obtenue purifiée par cristallisation dans l'eau alcoolisée fond à 80°. Elle est identique au produit préparé par Hofmann (<sup>1</sup>).

## II. ACTION D'UNE AMIDE SUR LE DÉRIVÉ BROMÉ-SODÉ D'UNE AUTRE AMIDE.

I. ACÉTAMIDE BROMÉE-SODÉE ET PROPIONAMIDE. — 80<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'acétamide bromée-sodée fraîchement préparée, encore imprégnée d'éther, et 73<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de propionamide sont mises en contact dans 1500<sup>g</sup> de benzine. Elles réagissent peu de temps après, l'une sur l'autre, sans qu'on ait besoin de chauffer. On agite constamment pour éviter toute élévation locale de température.

La benzine filtrée bouillante, puis évaporée laisse un abondant dépôt solide blanc. Celui-ci renferme plusieurs corps mélangés; j'ai pu en tirer trois uréides bien définies pures,



par une suite de cristallisations fractionnées dont voici le détail :

1° On dissout dans l'eau bouillante; par refroidisse-

---

(<sup>1</sup>) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 752.

ment on a une première récolte. On évapore l'eau-mère sur le bain-marie; par refroidissement on a une nouvelle récolte. Et ainsi de suite.

Les premières portions A ainsi obtenues fondant dans le même intervalle de température  $95^{\circ}$ - $110^{\circ}$  sont réunies.

Le point de fusion s'élève dans les dernières portions B qu'on traite à part.

$2^{\circ}$  B cristallisé deux fois dans l'alcool donne l'*acétylméthylurée* pure, fondant à  $180^{\circ}$ ;

$3^{\circ}$  A est soumis à une série de fractionnements dans l'éther de pétrole. Le point de fusion s'élève à  $120^{\circ}$  dans les portions moins solubles  $A_1$  et tombe au-dessous de  $100^{\circ}$  dans les portions plus solubles  $A_2$ ;

$4^{\circ}$   $A_1$  cristallisé dans l'éther ordinaire fournit l'*acétyléthylurée* pure, fondant à  $124^{\circ}$ ;

$5^{\circ}$   $A_2$  cristallisé dans l'eau fournit la *propionyléthylurée* pure, fondant à  $100^{\circ}$ .

Récolte totale :

|                         |                 |
|-------------------------|-----------------|
| Acétylméthylurée.....   | 12 <sup>f</sup> |
| Acétyléthylurée.....    | 30              |
| Propionyléthylurée..... | 5               |

Il reste une dizaine de grammes de fractions intermédiaires impures.

#### ÉTUDE DES PRODUITS OBTENUS.

1. ACÉTYLMÉTHYLURÉE. — L'acétylméthylurée est identique avec le corps déjà obtenu page 66.

On l'a titrée par la potasse :

1<sup>g</sup>, 1982 sont dissous dans 20<sup>cm</sup><sup>3</sup> de potasse  $\theta = 0,980$ .  
4 jours après, on neutralise l'excès de potasse par 9<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 55 d'acide sulfurique  $\theta = 0,490$ .

|                        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>$C^4H^3O^2N^2$ . |
|------------------------|---------|-------------------------------------|
| Poids moléculaire..... | 117     | 116                                 |

2. PROPIONYLÉTHYLURÉE. — La propionyléthylurée obtenue ici est identique avec le produit décrit à la page 69.

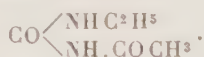
Titration par la potasse :

1<sup>g</sup>, 464 sont dissous dans 20<sup>cm</sup><sup>3</sup> de potasse  $\theta = 0,980$ .

6 jours après, on neutralise l'excès de potasse par 9<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 6 d'acide sulfurique  $\theta = 0,490$ .

|                        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> . |
|------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Poids moléculaire..... | 143     | 144                                                                               |

### 3. ACÉTYLÉTHYLURÉE



L'acétyléthylurée est le produit principal de l'action de l'acétamide bromée-sodée sur la propionamide.

Ce corps a déjà été obtenu par Leuckart (1) dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'éthylurée. Sa composition résulte des opérations suivantes :

#### *Cryoscopie.*

- I. 0<sup>g</sup>, 6212 dans 39<sup>g</sup> d'acide acétique abaissent le point de fusion de 0°, 47.
- II. 1<sup>g</sup>, 3940 dans 39<sup>g</sup> d'acide acétique abaissent le point de fusion de 1°, 06.

|                     | I.  | II.   | Calculé. |
|---------------------|-----|-------|----------|
| Poids moléculaire.. | 132 | 131,5 | 130      |

#### *Analyses.*

- I. 0<sup>g</sup>, 2316 ont donné 0<sup>g</sup>, 1688 de H<sup>2</sup>O et 0<sup>g</sup>, 3941 de CO<sup>2</sup>.
- II. 0<sup>g</sup>, 1402 » 27<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 1 de N;  $t = 20^{\circ}, 3$ ; H = 746<sup>mm</sup>.

---

(1) LEUCKART. *Journ. prakt.*, t. XXI, p. 31.

|                 | I.    | II.  | Calculé<br>pour<br>$C^5H^{10}O^2N^2$ . |
|-----------------|-------|------|----------------------------------------|
| C pour 100.. .. | 46,41 | »    | 46,15                                  |
| H pour 100....  | 8,10  | »    | 7,70                                   |
| N pour 100..... | »     | 21,5 | 21,5                                   |

Les opérations qui précèdent établissent nettement la composition du produit; pourtant elles laissent subsister un doute sur sa véritable nature, car la propionylméthylurée fournirait exactement les mêmes résultats.

La constitution de l'acétyléthylurée peut au contraire être établie sans ambiguïté possible par l'action de la potasse.

4<sup>g</sup>,4688 sont dissous dans 50<sup>cm³</sup> de potasse  $\theta = 1,03$ . Après une semaine, on neutralise l'excès de potasse par 17<sup>cm³</sup>,8 d'acide sulfurique  $\theta = 0,491$ . On évapore à sec et l'on épuise par l'acétate d'éthyle bouillant qui fournit de l'éthylurée.

|                        | Trouvé.           | Calculé<br>pour<br>$C^5H^{10}O^2N^2$ . |
|------------------------|-------------------|----------------------------------------|
| Poids moléculaire..... | 131               | 130                                    |
| Éthylurée.....         | 2 <sup>g</sup> ,8 | 3 <sup>g</sup> ,0                      |

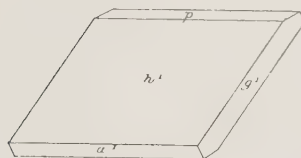


Fig. 5.

*Caractères cristallographiques.* — L'acétyléthylurée se présente en petites tables losangiques constituées par

des cristaux tricliniques aplatis suivant  $h^1$ , deux côtés du losange étant formés par les faces  $g^1$ , les deux autres par les couples  $pa^1$ .

Clivage très facile suivant  $h^1$ , assez facile suivant  $p$  et  $g^1$ .

Angles mesures

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| $ph^1$ (001)(100).....             | 69     |
| $pg^1$ (001)(010).....             | 111,30 |
| $h^1g^1$ (100)(010).....           | 81,20  |
| $h^1a^1$ (100)(10 $\bar{1}$ )..... | 69,25  |
| $g^1a^1$ (010)(101).....           | 58     |

Le plan des axes optiques est sensiblement en zone avec  $ph^1a^1$ , la bissectrice aiguë très voisine de la normale à  $p$ . Angle des axes  $2E = 58^\circ$ . Signe optique : négatif.

*Macle.* — On trouve assez souvent des groupes de deux cristaux accolés, par leurs faces  $p$ , les grandes faces  $h^1$  étant situées dans la même plan.

L'orientation de l'un des cristaux peut se déduire de celle de l'autre par une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe de zone  $ph^1$ . Comme cet axe est très voisin d'un des axes de l'ellipsoïde des indices, il en résulte que les deux cristaux ont sensiblement la même orientation optique.

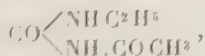
4. PROPIONAMIDE BROMÉE-SODÉE ET ACÉTAMIDE. — La propionamide bromée-sodée ( $17^{\text{g}}$ ) réagit à froid sur l'acétamide ( $6^{\text{g}}$ ) dans la benzine ( $100^{\text{g}}$ ).

L'allure de la réaction est exactement celle qu'on a observée avec la propionamide bromée-sodée et la propionamide (*voir* p. 68).

La benzine filtrée, évaporée, laisse un résidu qu'on purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole et dans l'éther ordinaire. Rendement :  $8^{\text{g}}$ .

Le corps obtenu fondant à  $124^\circ$  n'est autre que l'acé-

tyléthylurée

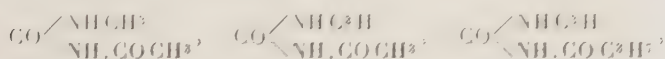


identique au produit principal de l'action de l'acétamide bromée-sodée sur la propionamide et qui vient d'être décrit.

Il y a probablement d'autres uréides à côté, en très faible quantité. La réaction n'a pas été faite sur une masse suffisante de matière pour en permettre l'isolement. Ces uréides sont d'ailleurs certainement les mêmes que celles qui se forment dans l'opération précédente, aussi ne m'a-t-il pas semblé utile de pousser plus loin l'expérience.

5. ACÉTAMIDE BROMÉE-SODÉE ET BUTYRAMIDE NORMALE.— L'acétamide bromée-sodée réagit sur la butyramide normale exactement comme sur la propionamide (*voir* p. 70).

Le produit brut de l'opération est un mélange duquel j'ai pu isoler trois corps purs



par la série de cristallisations suivantes :

1° Le mélange dissous dans l'eau bouillante donne par refroidissement un corps très peu soluble A.

L'eau-mère évaporée fournit une série de dépôts successifs fondant au dessous de 115°, qu'on réunit ensemble : B.

Les dernières portions C fondent plus haut, jusqu'à 160°.

2° C cristallisé dans l'alcool fournit l'*acétylméthylurée* fondant à 180°;

3° B est soumis à une série de cristallisations fractionnées alternativement dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

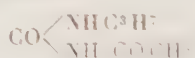
Les portions les plus solubles dans l'éther de pétrole qui sont en même temps les moins solubles dans l'eau, sont réunies à A. Cristallisées dans l'éther ordinaire, elles fournissent la *butyrylpropylurée* fondant à 100°;

4° Les portions les moins solubles dans l'éther de pétrole, purifiées par une cristallisation dans le sulfure de carbone, constituent l'*acétylpropylurée*, fusible à 115°.

#### ETUDE DES PRODUITS OBTENUS.

1. ACÉTYLMÉTHYLURÉE. — Le produit est identique à ceux qu'on a décrits à la page 67 et à la page 71.

#### 2. ACÉTYLPROPYLURÉE



L'acétylpropylurée n'a pas encore été décrite. C'est un corps assez soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Le sulfure de carbone, chauffé au voisinage de l'ébullition, le dissout abondamment et l'abandonne en se refroidissant, sous forme de très fines lamelles micacées, fusibles à 115°.

Ces lamelles ont la forme de petits parallélogrammes dont l'angle est de 52°, qui s'éteignent entre nicols croisés, suivant une direction parallèle à l'un des côtés.

Elles sont malheureusement trop petites pour se prêter à une étude cristallographique complète.

La nature du corps résulte, sans ambiguïté possible, de l'action de la potasse :

1° 4<sup>g</sup>, 4786 sont dissous dans 50<sup>cm³</sup> de potasse  $\theta = 0,980$ ; 5 jours après, on neutralise l'excès de potasse par 18<sup>cm³</sup>, 4 d'acide sulfurique  $\theta = 0,490$ .

|                            | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> . |
|----------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Poids moléculaire. . . . . | 144     | 144                                                                               |

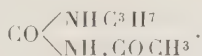
2° La solution évaporée à sec, épuisée à l'acétate d'éthyle, donne une récolte de 3<sup>g</sup>,01 de propylurée au lieu de 3<sup>g</sup>,17 exigés par la théorie;

3° Le résidu repris par l'alcool absolu bouillant, fournit de l'acétate de potassium, qu'on a identifié en le transformant en acétate d'argent.

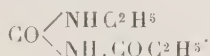
0<sup>g</sup>,4342 du sel obtenu ont donné 0<sup>g</sup>,2816 Ag

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> Ag. |
|------------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| Ag pour 100..... | 64,8    | 64,7                                                                |

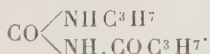
Tous ces résultats concordants permettent d'attribuer au produit la formule



Je ferai observer en passant, que ce corps est isomère d'une autre uréide décrite plus haut, la propionyléthylurée



### 3. BUTYRYLPROPYLURÉE



Ce corps a déjà été obtenu par Hofmann (1) en traitant la butyramide normale par le brome et la soude.

Il est très peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition. Il est très soluble au contraire, dans les solvants organiques.

Il cristallise en jolies lames brillantes de près de 1<sup>cm</sup>, fondant à 100°.

Pour établir sa constitution, je l'ai soumis à l'action de la potasse.

(1) HOFMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XV, 1882, p. 752.

1° 1<sup>g</sup>,4729 sont dissous dans 40<sup>cm³</sup> de potasse  $\theta = 0,980$ .

La solution s'est faite très lentement et a demandé trois jours pour être complète. On a laissé à soi-même trois jours encore, puis on a neutralisé l'excès de potasse par 31<sup>cm³</sup>, 2 d'acide sulfurique  $\theta = 0,490$ ;

|                        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> . |
|------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Poids moléculaire..... | 171     | 172                                                                               |

2° La solution évaporée à sec, reprise par l'acétate d'éthyle bouillant, a fourni 0<sup>g</sup>,80 de propylurée (pour 0<sup>g</sup>,87);

3° En épuisant à l'alcool absolu, on a obtenu du butyrate de potassium, qu'on a transformé en butyrate d'argent.

0<sup>g</sup>,2212 de ce sel ont donné 0<sup>g</sup>,1220 Ag.

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> O <sup>2</sup> Ag. |
|------------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| Ag pour 100..... | 55,2    | 55,4                                                                |

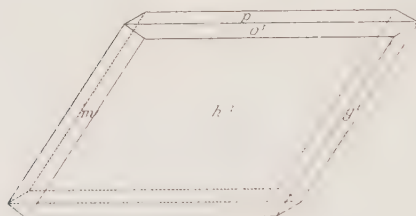


Fig 6.

CARACTÈRES CRISTALLOGRAPHIQUES. — Les cristaux de butyrylpropylurée appartiennent au système triclinique; ils ont l'aspect de losanges aplatis; la grande face de ces losanges est constituée par  $h^1$ , deux des côtés par les couples  $po^1$ , les deux autres par les couples  $mg^1$ .

*Système triclinique.*

$$a:b:c = 1,245:1:0,5054.$$

| Angles plans.      |         | Angles<br>dièdres. |         |
|--------------------|---------|--------------------|---------|
| $\alpha(bc)$ ..... | 57°,24  | $a$ .....          | 61°,50  |
| $\beta(ca)$ .....  | 114°,30 | $b$ .....          | 107°,49 |
| $\gamma(ab)$ ..... | 108°,27 | $c$ .....          | 96°,58  |

## Angles des normales.

|                              | Observés. | Calculés. |
|------------------------------|-----------|-----------|
| $pg^1(001)(010)$ .....       | 118°,10   | Fond.     |
| $ph^1(101)(100)$ .....       | 72°,11    | »         |
| $h^1g^1(100)(010)$ .....     | 83°,2     | »         |
| $h^1o^1(100)(101)$ .....     | 55        | »         |
| $h^1m(100)(1\bar{1}0)$ ..... | 57°,54    | »         |
| $o^1m(101)(1\bar{1}0)$ ..... | 47°,6     | 47°,15    |
| $o^1g^1(101)(010)$ .....     | 68°,17    | 68°,22    |
| $pm(001)(110)$ .....         | 53°,38    | 53°,20    |

Le plan des axes optiques est sensiblement en zone avec  $h^1o^1p$ .

4. ACÉTAMIDE BROMÉE-SODÉE ET BENZAMIDE. — 12<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de benzamide et 16<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'acétamide bromée-sodée sont introduits dans 200<sup>g</sup> de benzine.

On chauffe doucement au bain-marie. Vers 50°-60°, la réaction se produit, provoquant l'ébullition du liquide qui jaunit légèrement. On fait bouillir quelque temps et l'on filtre chaud.

Par refroidissement, on obtient un abondant dépôt de fines aiguilles qu'on fait cristalliser encore une fois dans la benzine bouillante.

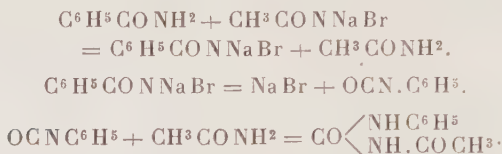
Le produit formé n'est autre que l'acétylphénylurée



Point de fusion : 183°.

Ce corps a été obtenu déjà, par David M'Creath <sup>(1)</sup> en condensant l'anhydride acétique avec la phénylurée, et par Kühn <sup>(2)</sup> en faisant réagir l'isocyanate de phényle sur l'acétamide.

La préparation de Kühn réalise le dernier stade de la réaction actuelle qui peut s'interpréter par la suite des équations suivantes



La nature du corps obtenu résulte de l'action de la potasse :

4<sup>g</sup>,3503 sont dissous dans 50<sup>cm³</sup> de potasse  $\theta = 1,03$ . On porte à l'ébullition, on laisse refroidir; il se forme un dépôt de phénylurée. En présence de celle-ci, on titre l'excès de potasse par l'acide sulfurique : 27<sup>cm³</sup>,5  $\theta = 0,490$ . On isole ensuite la phénylurée.

|                        | Trouvé.           | Calculé<br>pour<br>C <sup>9</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> . |
|------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Poids moléculaire..... | 178               | 178                                                                               |
| Phénylurée .....       | 3 <sup>g</sup> ,3 | 3 <sup>g</sup> ,3                                                                 |

## CHAPITRE VII.

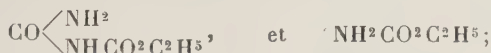
### Action du mélange acétamide bromée-potasse aqueuse sur l'oxamate d'éthyle.

L'étude de l'action de l'acétamide bromée-potassée sur l'oxamate d'éthyle m'a retenu pendant fort longtemps.

(<sup>1</sup>) DAVID M'CREATH, *Ber. d. chem. Ges.*, t. VIII, 1875, p. 1181.

(<sup>2</sup>) KÜHN, *Berichte*, t. XVII, 1884, p. 2880.

Les premières expériences ne m'avaient donné que l'éther allophanique et l'uréthane



et la formation de ces produits semblait assez mystérieuse.

Une modification heureuse apportée dans le mode opératoire me permit d'obtenir l'uréide oxalo-carbonique



grâce à laquelle la question put être complètement résolue.

J'ai reconnu, en effet, que cette uréide se laissait très facilement dédoubler par l'eau et surtout l'ammoniaque, en fournissant l'éther allophanique dont la production se trouvait ainsi expliquée.

On a vu, dans la partie théorique de ce travail, comment la formation de l'uréide oxalo-carbonique s'expliquait elle-même avec facilité, en même temps que celle de l'uréthane.

I. OPÉRATION AYANT FOURNI L'URÉTHANE ET L'ÉTHÉR ALLOPHANIQUE. — On prépare une solution renfermant 14<sup>g</sup> d'acétamide bromée (1<sup>mol</sup>) et 5<sup>g</sup>,6 de potasse (1<sup>mol</sup>) dans 50<sup>g</sup> d'eau.

On ajoute ensuite 12<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'oxaméthane et l'on chauffe doucement au bain-marie.

Vers 40° l'oxaméthane est complètement dissoute.

A 60° une vive réaction se produit, accompagnée d'un léger dégagement de gaz; la liqueur rougit, du brome étant mis en liberté. La chaleur dégagée porte la température vers 80°. On fait bouillir quelques instants et on laisse refroidir.

La solution ainsi obtenue renferme de l'uréthane, de

l'éther allophanique (en petite quantité), de l'uréide oxalo-carbonique, à côté d'un certain nombre d'autres produits (brome libre, bromure de potassium, acétamide, etc.)

L'éther allophanique très peu soluble se dépose quelquefois spontanément mais toujours en petite quantité.

On en obtient une quantité plus notable, 4<sup>g</sup>-5<sup>g</sup>, dès qu'on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur (certainement par décomposition de l'uréide oxalo-carbonique, voir p. 89).

Pour extraire l'uréthane, il suffit d'agiter la solution brute (filtrée si c'est nécessaire) avec une grande masse d'éther (1<sup>l</sup> à 2<sup>l</sup>), qu'on utilise en plusieurs fois.

L'éther se charge en même temps de brome et se colore en rouge. On le décolore en l'agitant avec un peu de potasse, et on le sèche sur du chlorure de calcium. En distillant, on obtient comme résidu 2<sup>g</sup> à 3<sup>g</sup> d'uréthane.

## II. PRÉPARATION DE L'URÉIDE OXALO-CARBONIQUE



Il n'est pas nécessaire de préparer à l'avance l'acétamide bromée comme je l'avais fait dans l'opération précédente. On peut opérer suivant la technique suivante plus simple :

59<sup>g</sup> d'acétamide (1<sup>mol</sup>) sont dissous dans 160<sup>g</sup> de brome (2<sup>at</sup>). On ajoute par petites portions et en refroidissant dans l'eau glacée, 112<sup>g</sup> de potasse (2<sup>mol</sup>) dilués dans 500<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'eau. On obtient ainsi une solution parfaitement incolore d'acétamide bromée-potassée mélangée de bromure de potassium, conformément à l'équation :



Cette solution est additionnée de 117<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) d'oxaméthane. On chauffe doucement au bain-marie, en agitant. L'oxaméthane se dissout. La liqueur jaunit faible-

ment. Quand la température du liquide atteint 40°, on retire le ballon du feu, en continuant à agiter. La réaction qui se produit alors tend à élever la température. On maintient celle-ci aux environs de 40° par de légères affusions d'eau froide. Au bout de 30 minutes, on voit apparaître de petits grumeaux sur la surface du liquide et sur les parois du ballon. Ils augmentent rapidement et finissent par emplir le liquide d'un abondant précipité cailleboté. On laisse quelques heures à soi-même pour permettre à la réaction de s'achever. Le produit est ensuite essoré aussi soigneusement que possible. Il n'est pas facile de le débarrasser complètement de son eau-mère, et quoiqu'on fasse, il retient toujours un peu de bromure de potassium.

Pour le purifier, il faut le reprendre par l'eau. Mais comme il s'hydrolyse facilement, il faut opérer vite. Pour cela, on fait bouillir à l'avance une quantité d'eau égale à cinq fois environ le poids de matière à dissoudre. On retire du feu, on ajoute le corps qui se dissout rapidement; on refroidit et l'on filtre. Le produit est ensuite précipité par une dose massive d'alcool et essoré. On s'assure par le nitrate d'argent qu'il ne renferme plus de brome.

Le rendement final 25-30<sup>e</sup> est assez faible, parce qu'une bonne partie de la matière s'hydrolyse au cours de l'opération.

III. ÉTUDE DES CORPS OBTENUS DANS LES RÉACTIONS PRÉCÉDENTES. — 1. *Uréthane*. — J'ai reconnu assez facilement l'uréthane à l'aspect caractéristique de ses grands prismes flexibles, fondant à 50°, distillant à 180°.

J'ai pu la condenser avec la benzaldéhyde et reproduire la benzylidène-diuréthane



fondant à 178°.

Une nouvelle confirmation m'a été fournie par un autre fait que j'ai eu d'ailleurs beaucoup de peine à éclaircir.

On a vu plus haut que l'éther qui sert à extraire l'uréthane se charge en même temps de brome et se colore en rouge.

La solution abandonnée telle qu'elle sur le chlorure de calcium se décolore.

Evaporée, elle abandonne un composé cristallisé, fondant à 146°.

J'ai voulu pendant longtemps reconnaître dans ce corps un produit de l'action de l'acétamide bromée-potassée sur l'oxaméthane. En réalité, il a la constitution suivante :



Il résulte de la condensation de 2<sup>mol</sup> d'uréthane avec 1<sup>mol</sup> d'aldéhyde bromée.

Cette aldéhyde bromée se forme aux dépens de l'éther et du brome par une réaction que j'ai pu systématiser.

On reproduit très facilement le corps fondant à 146°, avec l'éther, le brome et l'uréthane (*voir* p. 98).

2. *Éther allophanique (uréocarbonate d'éthyle)*. — La nature de l'éther allophanique obtenu à partir de l'oxaméthane résulte nettement des analyses qui suivent, de l'action de l'acide nitrique et de l'action de la potasse.

J'ajouterai que le corps a été comparé avec un échantillon obtenu dans l'action de l'acide cyanique sur l'alcool et qu'ils ont été trouvés parfaitement identiques.

Point de fusion 192°.

#### *Cryoscopie.*

I. 0<sup>g</sup>, 4990 dans 39<sup>g</sup> d'acide acétique abaissent le point de fusion de 0°, 39.

II. 0<sup>g</sup>, 9700 dans 39<sup>g</sup> d'acide acétique abaissent le point de fusion de 0°, 75.

|                         | I.  | II. | Calculé. |
|-------------------------|-----|-----|----------|
| Poids moléculaire. .... | 129 | 129 | 132      |

*Analyses.*

- I. 0<sup>g</sup>,2454 ont donné 0<sup>g</sup>,3302 de CO<sup>2</sup> et 0<sup>g</sup>,1426 de H<sup>2</sup>O.  
 II. 0<sup>g</sup>,2891 » 52<sup>cm</sup><sup>3</sup>,5 N;  $t = 17^{\circ}, 2$ ;  $H = 777^{\text{mm}}$ .

|                 | I.   | II.  | Calculé<br>pour<br>C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|------|------|----------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 36,7 |      | 36,4                                                                             |
| H » .....       | 6,4  |      | 6,0                                                                              |
| N » .....       |      | 21,4 | 21,2                                                                             |

*Action de l'acide nitrique.* — L'éther allophanique donne avec l'acide nitrique un sel magnifique qui n'a pas encore été décrit.

Pour obtenir ce sel, il suffit de dissoudre l'éther allophanique dans une petite quantité d'acide nitrique concentré, chauffé à 40°-50°. Par refroidissement, se déposent des lamelles brillantes de plusieurs millimètres, qu'on sèche sur une assiette poreuse.

Ces lamelles perdent leur éclat dès qu'on les met dans l'eau, et ne tardent pas à être décomposées, l'éther allophanique étant régénéré.

On peut facilement doser par la potasse et la phthaléine, l'acide nitrique mis en liberté; l'éther allophanique est sans action sur le réactif coloré.

2<sup>g</sup>,018 ont neutralisé 9,75 KOH  $\theta = 1,07$ .

|                        | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> ,NO <sup>3</sup> H. |
|------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poids moléculaire..... | 193     | 195                                                                                                |

Ce même nitrate a pu être préparé avec un échantillon d'éther allophanique provenant de l'action de l'acide cyanique sur l'alcool.

*Action de la potasse.* — A côté des caractères basiques que nous venons de voir se manifester par la formation

d'un nitrate. l'éther allophanique présente des caractères faiblement acides.

L'éther allophanique très peu soluble dans l'eau se dissout au contraire facilement dans la potasse. Il peut être précipité de sa solution par addition immédiate d'un acide minéral ou d'acide acétique.

Si l'on attend quelques jours, la précipitation n'est plus possible, la potasse ayant saponifié l'éther.

Cette saponification donne naissance, comme on sait, à un sel que les acides décomposent en urée et anhydride carbonique.

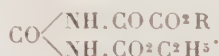
J'ai fait une étude quantitative de cette saponification qui ne laisse aucun doute possible sur la nature du produit que j'avais entre les mains :

11<sup>g</sup>,2 d'éther allophanique sont dissous dans 125<sup>cm</sup>³ de potasse normale ; une semaine après, on acidule par SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> en recueillant CO<sup>2</sup> qui se dégage.

La solution est évaporée à sec, l'urée reprise à l'alcool bouillant.

|                       | Trouvé.           | Calculé.          |
|-----------------------|-------------------|-------------------|
| CO <sup>2</sup> ..... | 3 <sup>g</sup> ,5 | 3 <sup>g</sup> ,7 |
| Urée.....             | 5 <sup>g</sup> ,0 | 5 <sup>g</sup> ,1 |

### 3. *Uréide oxalocarbonique*



Le dernier produit obtenu dans l'action de l'acétamide bromée-potassée sur l'oxaméthane, l'uréide oxalo-carbonique, a été l'objet de recherches assez longues qui ont permis d'établir sa constitution par l'étude de ses produits de dédoublement et par voie synthétique.

#### *Sel de potassium*



On a donné plus haut (p. 82), la préparation du sel de potassium à partir de l'oxaméthane.

C'est un solide blanc formé de fines aiguilles microscopiques feutrées. Assez soluble dans l'eau bouillante, il l'est beaucoup moins dans l'eau froide. Il est insoluble dans l'alcool et les autres solvants organiques.

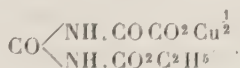
Il est facilement décomposé par l'eau, et surtout l'ammoniaque et les amines, comme on verra plus loin.

J'ai dosé le potassium qu'il renferme :

- I. 1<sup>g</sup>,0644 ont donné 0<sup>g</sup>,3796 SO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>.  
 II. 0<sup>g</sup>,6800        »        0<sup>g</sup>,2423 SO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>.

|                 | I.    | II.   | Calculé<br>pour<br>C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>6</sup> N <sup>2</sup> K. |
|-----------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| K pour 100..... | 16,00 | 15,96 | 16,11                                                                             |

### Sel de cuivre



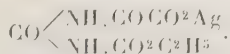
La solution aqueuse du sel de potassium mélangée à une solution de sulfate de cuivre fournit un précipité de petites aiguilles vert bleuâtre, peu solubles dans l'eau.

Ce précipité recueilli sur une essoreuse, lavé avec un peu d'eau, d'alcool et d'éther a été séché à l'étuve et analysé :

- I. 0<sup>g</sup>,5999 ont donné 0<sup>g</sup>,0998 Cu O.  
 II. 0<sup>g</sup>,1783 ont donné 17<sup>cm</sup><sup>3</sup>,9 N;  $t = 13^{\circ}$ ; H = 758°

|                         | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>6</sup> N <sup>2</sup> Cu <sup><math>\frac{1}{2}</math></sup> . |
|-------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cu pour 100.....        | 13,3    | 13,5                                                                                                                    |
| N        »        ..... | 11,8    | 11,9                                                                                                                    |

### Sel d'argent



Le sel d'argent se prépare en ajoutant une solution de

nitrate d'argent à une solution chaude assez concentrée du sel de potassium. Par refroidissement, on obtient un précipité blanc stable à la lumière. On lave à l'alcool, à l'éther et l'on sèche à l'étuve à 110°.

*Analyse.*

0<sup>g</sup>,3812 ont donné 0<sup>g</sup>,1334 Ag.

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> O <sup>6</sup> N <sup>2</sup> Ag. |
|------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Ag pour 100..... | 35,0    | 34,7                                                                               |

*Remarque.* — Les sels précédents sont assez difficiles à obtenir purs, à cause de la facilité avec laquelle ils se laissent hydrolyser.

J'ai essayé d'en tirer l'acide libre



j'ai échoué pour la même raison.

On verra plus loin comment j'ai pu préparer l'éther éthylique.

CONSTITUTION DE L'URÉIDE OXALO-CARBONIQUE ÉTABLIE PAR L'ÉTUDE DE SES PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT. — L'étude qui suit a été faite sur le sel de potassium, le plus facile à se procurer.

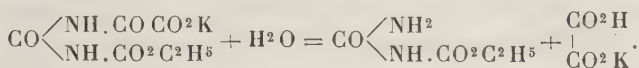
*Action de l'eau.* — On a déjà vu que ce sel de potassium peut être dissous dans l'eau et qu'il recristallise sans altération notable, Mais il faut pour cela qu'on opère assez rapidement.

La solution obtenue est neutre au tournesol et à la phthaléine,

Après quelques instants d'ébullition elle devient acide, et si l'on insiste, on obtient un dépôt d'éther allophanique.

La décomposition est complète après une ébullition de

plusieurs heures et se fait conformément à l'équation suivante :



C'est l'oxalate mono-potassique qui donne à la solution sa réaction acide.

5<sup>g</sup> du sel de potassium dissous dans 50<sup>g</sup> d'eau ont été chauffés pendant 6 heures à l'ébullition, au réfrigérant ascendant. Par refroidissement, on a obtenu 2<sup>g</sup>,1 d'éther allophanique (théoriquement 2<sup>g</sup>,7). L'eau-mère évaporée dans le vide sec a donné encore un peu d'éther allophanique, puis de gros cristaux transparents d'oxalate acide de potassium qu'on a séparés à la pince et purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

La nature de l'oxalate a été établie par un titrage au moyen de la potasse et par un dosage au permanganate :

I. 0<sup>g</sup>,3627 ont neutralisé 14<sup>cm</sup><sup>3</sup>,7 de potasse 0 = 0,191.

II. La solution obtenue additionnée d'acide sulfurique a décoloré 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>,5 MnO<sup>4</sup>K 0 = 0,1.

|                       |     | Calculé<br>pour                         |
|-----------------------|-----|-----------------------------------------|
|                       | I.  | II. CO <sup>2</sup> HCO <sup>2</sup> K. |
| Poids moléculaire.... | 129 | 127     128                             |

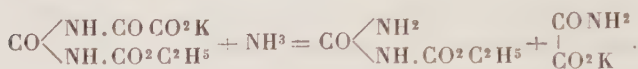
J'ai d'ailleurs vérifié sur le produit tous les caractères de l'acide oxalique.

*Action de l'ammoniaque.* — La facilité avec laquelle l'ammoniaque dédouble le sel de potassium de l'uréide oxalocarbonique est vraiment remarquable. Il suffit d'en ajouter quelques centimètres cubes à une solution aqueuse du sel pour voir au bout de peu de temps apparaître le précipité caractéristique d'éther allophanique.

Si l'on verse de l'ammoniaque concentrée sur le sel en poudre, la réaction donne lieu à une élévation notable de température.

J'ai d'abord pensé à rapprocher cette action de celle de l'eau, l'ammoniaque n'intervenant que pour neutraliser l'oxalate acide de potassium formé.

En réalité, les choses sont moins compliquées encore : l'ammoniaque se fixe purement et simplement, en fournissant de l'oxamate de potassium, conformément à l'équation :



Ce n'est plus une hydrolyse, c'est une *aminolyse* qui se produit ici, comparable par l'aisance et la rapidité avec laquelle elle s'accomplit, à la transformation de l'oxalate d'éthyle en oxamide.

*Expérience quantitative.* — 5<sup>g</sup>, 22 de sel de potassium de l'uréide oxalo-carbonique sont additionnés d'ammoniaque, puis mis dans un dessiccateur ; on constate une augmentation de poids égale à 0<sup>g</sup>, 35. En épuisant avec de l'alcool, on arrive à séparer 2<sup>g</sup>, 8 d'éther allophanique et 2<sup>g</sup>, 6 d'oxamate de potassium.

La fixation d'une molécule d'ammoniaque exigerait une augmentation de poids égale à 0<sup>g</sup>, 36 et devrait fournir théoriquement 2<sup>g</sup>, 8 d'éther allophanique, 2<sup>g</sup>, 7 d'oxamate de potassium.

L'oxamate de potassium cristallise avec une molécule d'eau  $\text{CONH}^2 \cdot \text{CO}^2 \text{K} + \text{H}^2 \text{O}$ . Sa nature résulte des expériences suivantes :

1° 0<sup>g</sup>, 3939 ont perdu 0<sup>g</sup>, 0503 d'eau à l'étuve à 100°, et ont fourni 0<sup>g</sup>, 2330 de sulfate de potasse ;

2° 1<sup>g</sup>, 3500 ont dégagé dans l'appareil de Schlœsing une quantité d'ammoniaque correspondant à 9<sup>cm</sup>³, 1  $\text{SO}^4 \text{H}^2$   $\theta = 0,513$  ;

3° La solution précédente additionnée d'acide sulfurique a décoloré 36<sup>cm</sup>³, 9  $\text{MnO}^4 \text{K}$   $\theta = 0,1$ .

|                                                          | I.   | II.  | III. | Calculé<br>pour<br>C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>3</sup> NK. |
|----------------------------------------------------------|------|------|------|---------------------------------------------------------------------|
| H <sup>2</sup> O pour 100.....                           | 12,7 |      |      | 12,4                                                                |
| K       »       .....                                    | 26,5 |      |      | 26,8                                                                |
| NH <sup>3</sup> »     .....                              |      | 11,7 |      | 11,7                                                                |
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> pour 100... |      |      | 61,5 | 62,06                                                               |

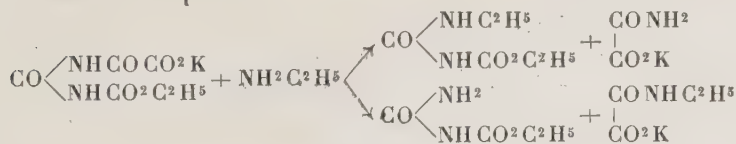
*Remarque.* — L'action de l'ammoniaque sur le sel de potassium de l'uréide oxalo-carbonique donne un moyen commode pour se procurer l'éther allophanique. Toute la difficulté est dans la préparation de l'uréide. Mais comme il n'est plus nécessaire ici d'avoir un produit pur, ni d'éviter l'hydrolyse, toutes les difficultés disparaissent. Il suffit de faire agir l'acétamide bromée et la potasse sur l'oxaméthane comme il est dit à la page 82, et de traiter le produit brut obtenu, par une solution d'ammoniaque concentrée.

Le poids d'éther allophanique formé est environ le tiers du poids d'oxaméthane employé.

On le purifie par une simple cristallisation dans l'eau.

*Action de l'éthylamine.* — Il était intéressant de faire réagir une ammoniaque substituée sur le sel de potassium de l'uréide oxalo-carbonique, parce qu'ici la réaction peut suivre deux cours différents.

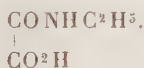
Le groupement aminé peut en effet se fixer sur l'éther allophanique ou sur le radical oxalique, suivant l'une ou l'autre des équations



Les choses se passent conformément à la dernière de ces équations, comme il résulte de l'expérience suivante:

L'éthylamine en solution à 30 pour 100 est versée sur le sel de l'uréide oxalo-carbonique. Elle réagit instantanément avec un dégagement de chaleur sensible à la main. On laisse à soi-même quelque temps, et l'on sépare le précipité formé: c'est de l'éther allophanique, fondant à  $191^{\circ}$ .

Après avoir chassé la plus grande partie de l'éthylamine en excès, on acidule par l'acide sulfurique et l'on extrait à l'éther. L'éther évaporé laisse un résidu solide qu'on fait cristalliser dans l'acétate d'éthyle. On obtient ainsi de magnifiques aiguilles blanches fondant à  $130^{\circ}$  —  $132^{\circ}$ . C'est de l'acide éthyloxamique



La nature du produit formé est mise hors de doute par l'ensemble des titrages et analyses qui suivent:

1° 1<sup>g</sup>,2350 ont neutralisé 9<sup>cm</sup>3,85 de potasse  $\theta = 1,07$  (en présence de phtaléine);

2° La solution précédente a fourni dans l'appareil de Schloesing une quantité d'éthylamine correspondant à 10<sup>cm</sup>3,25  $\text{SO}^4\text{H}^2$   $\theta = 0,513$ ;

3° Le résidu de l'opération additionné de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  a décoloré 42<sup>cm</sup>3,1  $\text{MnO}^4\text{K}$   $\theta = 0,1$ ;

4° 0<sup>g</sup>,2932 ont donné 0<sup>g</sup>,4417  $\text{CO}^2$  et 0<sup>g</sup>,1652  $\text{H}^2\text{O}$ ;

5° 0<sup>g</sup>,2210 ont donné 23<sup>cm</sup>3,3 N;  $t = 19^{\circ},4$ ;  $\text{H} = 751^{\text{mm}}$ ;

|                                               | I.  | II.  | III. | IV.   | V.    | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^3\text{N}$ . |
|-----------------------------------------------|-----|------|------|-------|-------|---------------------------------------------------------------|
| Poids moléculaire....                         | 117 | »    | »    | »     | »     | 117                                                           |
| $\text{NH}^2\text{C}^2\text{H}^5$ pour 100... | »   | 38,3 | »    | »     | »     | 38,5                                                          |
| $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$ » ...        | »   | »    | 76,7 | »     | »     | 76,9                                                          |
| C » » ...                                     | »   | »    | »    | 41,08 | »     | 41,02                                                         |
| H » » ...                                     | »   | »    | »    | 6,27  | »     | 5,98                                                          |
| N » » ...                                     | »   | »    | »    | »     | 11,89 | 11,96                                                         |

*Constitution de l'uréide oxalo-carbonique. — Le*

mode de dédoublement sous l'action de l'eau, et surtout de l'ammoniaque et de l'éthylamine, joint au dosage de potassium donné à la page 87 établissent nettement la nature du sel obtenu à partir de l'oxaméthane.

Sa formule ne peut être que la suivante :



C'est un dérivé à la fois sel et éther de l'uréide carbonique et oxalique (deux fois acide) :



CONSTITUTION DE L'URÉIDE OXALO-CARBONIQUE ÉTABLIE PAR LA SYNTHÈSE DE SON ÉTHER ÉTHYLIQUE. — J'ai pu apporter aux résultats précédents une confirmation certaine en préparant l'éther



par deux voies tout à fait différentes :

1° En faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent décrit à la page 87 ;

2° En condensant l'éther allophanique avec le chlorure d'éthoxalyle,



1. *Préparation au moyen du sel d'argent.* — J'ai fait bien des essais infructueux avant de réussir à passer des sels de l'uréide oxalo-carbonique à son éther éthylique. Chaque opération ne me fournissait que de l'éther allophanique avec une régularité décevante.

La cause de ces succès persistants m'est apparue quand, ayant préparé l'éther par le chlorure d'éthoxalyle, j'ai constaté qu'il était décomposé par l'alcool bouillant.

J'avais fait tous mes essais dans ce solvant qu'il fallait au contraire éviter.

Cette remarque faite, la préparation devint aisée; le sel d'argent soigneusement débarrassé d'éther allophanique par un lavage à l'éther, puis séché dans l'étuve à 110° est additionné d'une quantité d'iodure d'éthyle pur suffisante pour l'imprégner. La réaction se produit à froid avec un dégagement de chaleur qu'on peut sentir à la main. On laisse le tout quelques heures à soi-même, et l'on chasse l'iodure d'éthyle en excès, en chauffant doucement.

On épuise le solide restant avec de la benzine bouillante. Par refroidissement, l'éther oxalo-carbonique cristallise.

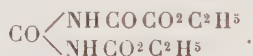
## 2. Préparation au moyen du chlorure d'éthoxalyle.

— A 80<sup>g</sup> d'éther allophanique, on ajoute 100<sup>g</sup> de chlorure d'éthoxalyle. On chauffe au réfrigérant ascendant jusqu'à l'ébullition du mélange (bain à 130° — 140°). Il se fait un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Quand celui-ci a cessé, on laisse refroidir. Il se fait alors un dépôt pâteux, à odeur intense d'acide cyanhydrique, qui cristallise dès qu'on ajoute un peu d'alcool froid.

On essore, recristallise dans la benzine bouillante, puis dans l'acétate d'éthyle bouillant.

Récolte: 50<sup>g</sup>.

## PROPRIÉTÉS DE L'ÉTHER OXALO-CARBONIQUE



Le corps obtenu par l'un ou l'autre procédé possède exactement les mêmes caractères.

Il se présente sous forme d'aiguilles blanc brillant, fusibles à 149°, assez solubles dans l'acétate d'éthyle, la benzine, le chloroforme, l'éther, l'acétone (surtout à l'ébullition).

*Analyses.*

- I. 0<sup>g</sup>,2893 ont donné 0<sup>g</sup>,4408 CO<sub>2</sub> et 0<sup>g</sup>,1445 H<sub>2</sub>O,  
 II. 0<sup>g</sup>,2884     »     0<sup>g</sup>,4351 CO<sub>2</sub> et 0<sup>g</sup>,1390 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0<sup>g</sup>,2720     »     29<sup>cm</sup> N;  $t = 19,8$ ; H = 765.

|              | I.   | II.  | III. | Calculé<br>pour<br>C <sup>8</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup> N <sup>2</sup> . |
|--------------|------|------|------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| C pour 100.. | 41,5 | 41,1 | »    | 41,4                                                                              |
| H    »    .. | 5,5  | 5,4  | »    | 5,2                                                                               |
| N    »    .. | »    | »    | 12,2 | 12,1                                                                              |

*L'eau* décompose cet éther assez vite à l'ébullition, en fournissant de l'éther allophanique.

*L'alcool* le décompose aussi, quoique plus lentement. Après 3 heures d'ébullition, une partie du corps est encore inaltérée, mais il n'en reste plus trace après 10 heures. Il se forme de l'éther allophanique et probablement de l'oxalate d'éthyle.

*L'ammoniaque* en solution concentrée réagit vivement avec un dégagement de chaleur notable. Il se forme un mélange d'éther allophanique et d'oxamide qu'on arrive à séparer par l'alcool bouillant où la dernière est moins soluble :

On a dosé l'azote de l'oxamide :

0<sup>g</sup>,1141 ont donné 31<sup>cm</sup> N;  $t = 18^{\circ},2$ ; H = 760<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 31,2    | 31,8                                                                             |

*L'éthylamine* en solution à 30 pour 100 fournit immédiatement un mélange d'éther allophanique et de diéthyl-oxamide. On sépare les deux produits par l'alcool froid, la diéthyl-oxamide étant notablement plus soluble.

La diéthyl-oxamide obtenue fond à 178°.

Toutes les réactions qui précèdent ont été vérifiées à la fois sur un échantillon d'éther oxalocarbonique préparé

avec le sel d'argent, et sur un autre provenant du chlorure d'éthoxalyle.

L'identité des deux produits est ainsi certaine, comme aussi la constitution qu'il convient de leur attribuer.

**Action de l'acétamide bromée-sodée  
sur le malonate d'éthyle.**

Le malonate d'éthyle pur versé sur l'acétamide bromée-sodée sèche, provoque une explosion violente.

Pour éviter cette explosion, il convient d'opérer de la façon suivante :

On met l'acétamide bromée-sodée (16<sup>g</sup>) en suspension dans l'éther ordinaire (100<sup>g</sup>) desséché sur le sodium. On refroidit à  $-15^{\circ}$  et l'on verse dans le mélange une solution également refroidie renfermant 16<sup>g</sup> de malonate d'éthyle dans 100<sup>g</sup> d'éther.

On laisse revenir lentement à la température ordinaire.

Le lendemain, on filtre; le résidu solide, dissous dans l'eau, est épuisé avec encore un peu d'éther. Tout l'éther distillé laisse déposer de jolis cristaux fusibles à  $58^{\circ}$ . Poids obtenu : 12<sup>g</sup>.

La solution aqueuse évaporée à sec, reprise par l'acétate d'éthyle fournit 5<sup>g</sup> d'acétamide en grandes aiguilles fusibles à  $78^{\circ}$  —  $80^{\circ}$ , de saveur sucrée.

Dans les dernières portions d'acétate d'éthyle, on a trouvé un peu d'acétylméthylurée fondant à  $180^{\circ}$ , dont la formation est certainement due à l'action de l'acétamide sur l'acétamide bromée-sodée.

Le corps fondant à  $58^{\circ}$  est identique à l'éther éthylène-tétracarbonique obtenu par Conrad et Guthzeit.

Il est très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Il se dissout à chaud dans l'éther de pétrole et cristallise par refroidissement; c'est certainement ce solvant qui permet le mieux sa purification.

*Analyse.*

0<sup>g</sup>,2439 ont donné 0<sup>g</sup>,1426 H<sup>2</sup>O et 0<sup>g</sup>,4724 CO<sup>2</sup>.

|                   | Trouvé. | Calculé<br>pour<br>C <sup>14</sup> H <sup>20</sup> O <sup>8</sup> . |
|-------------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| C pour 100.....   | 52,8    | 53,1                                                                |
| H   »       ..... | 6,5     | 6,3                                                                 |

**Action du brome sur l'éther.**

On a vu plus haut (p. 84), comment j'ai été conduit à examiner à nouveau l'action du brome sur l'éther déjà étudiée par Löwig <sup>(1)</sup>, Völckel <sup>(2)</sup> Schützenberger <sup>(3)</sup>. Alors que ces chimistes se sont surtout servis d'éther et de brome secs, j'ai cherché ce qui se passe en présence de l'eau.

Un mélange d'éther, de brome et d'eau, exposé à la lumière, se décolore, et j'ai pu avec un poids donné d'éther décolorer un poids double de brome.

L'intensité de la lumière exerce une influence considérable sur la vitesse de la réaction. Au soleil, la décoloration est très rapide.

Quatre mélanges identiques d'éther (60<sup>g</sup>), de brome (10<sup>g</sup>) et d'eau (30<sup>g</sup>) différemment éclairés ont fourni les résultats suivants :

|                                         |                               |
|-----------------------------------------|-------------------------------|
| I. Au soleil, en juillet.....           | Décoloré en 1 heure           |
| II. A une lumière moins éclatante ..... | » en 3 heures                 |
| III. A l'intérieur du laboratoire. .... | » en 3 jours                  |
| IV. A l'obscurité.....                  | Non décoloré après 3 semaines |

A égale intensité de lumière, la décoloration semble

(1) LÖWIG, *Poggendorff's Annalen*, t. XVI, p. 376; *Ann. Chim. et Phys.*, t. LXVI, 1836, p. 279.

(2) VÖLCKEL, *Ann. Liebig*, t. XLI, 1842, p. 118.

(3) SCHÜTZENBERGER, *Bull. Soc. chim.*, 2<sup>e</sup> série, t. XIX, 1873, p. 8.

se faire d'autant plus vite qu'il y a plus d'eau, au moins dans certaines limites :

|                 |          |                 |           |                 |               |              |          |
|-----------------|----------|-----------------|-----------|-----------------|---------------|--------------|----------|
| 60 <sup>g</sup> | d'éther, | 10 <sup>g</sup> | de brome, | 15 <sup>g</sup> | d'eau se sont | décolorés en | 2 heures |
| 60              | »        | 10              | »         | 10              | »             | 8            | »        |
| 60              | »        | 10              | »         | 5               | »             | 12           | »        |

La réaction terminée, on se trouve en présence de deux couches liquides parfaitement incolores. La couche inférieure aqueuse est, comme on pouvait s'y attendre, très chargée d'acide bromhydrique. La couche supérieure éthérée réduit la liqueur de Fehling et recoloré la fuchsine décolorée, ce qui indique la présence d'une aldéhyde.

Pour extraire celle-ci, j'ai additionné la solution éthérée d'une certaine quantité d'uréthane. En évaporant à sec, il se forme un dépôt cristallin qui n'est autre que le produit de condensation de l'aldéhyde acétique monobromée avec l'uréthane :



On peut obtenir ce corps plus facilement, par la technique suivante :

1<sup>kg</sup> d'éther est additionné de 300<sup>g</sup> d'eau, de 90<sup>g</sup> d'uréthane et, en refroidissant, de 160<sup>g</sup> de brome. Le tout est exposé à la lumière jusqu'à décoloration complète.

La couche éthérée et la couche aqueuse sont traitées séparément par de la potasse étendue. Il se sépare immédiatement une portion notable du corps cristallisé qu'on essore. La solution éthérée, séchée sur le chlorure de calcium, évaporée, fournit une nouvelle récolte. Le tout, rassemblé et cristallisé dans un mélange en parties égales d'eau et d'alcool, pèse 70<sup>g</sup>.

#### BROMÉTHYLIDÈNE-DIURÉTHANE



Le corps ainsi obtenu est en fines aiguilles flexibles,

fusibles à  $146^{\circ}$ . Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acétate d'éthyle.

Sa composition est établie par la cryoscopie et les analyses suivantes :

- I.  $0^{\text{g}},7529$  dissous dans  $39^{\text{g}}$  d'acide acétique ont abaissé le point de fusion de  $0^{\circ},27$ .  
 II.  $0^{\text{g}},2427$  ont donné  $0^{\text{g}},3047$   $\text{CO}_2$  et  $0^{\text{g}},1209$   $\text{H}_2\text{O}$   
 III.  $0^{\text{g}},2268$  „  $19^{\text{cm}^3},4$  N;  $t = 14^{\text{u}},2$ ;  $\text{H} = 760^{\text{mm}}$ .  
 IV.  $0^{\text{g}},4381$  „  $0^{\text{g}},2891$  Ag Br.

|                      | I.  | II.  | III. | IV.  | Calculé<br>pour<br>$\text{C}^8\text{H}^{15}\text{O}^4\text{N}^2\text{Br}$ . |
|----------------------|-----|------|------|------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Poids moléculaire... | 280 | »    | »    | »    | 283                                                                         |
| C pour 100.....      | »   | 34,2 | »    | »    | 33,9                                                                        |
| H „ .....            | »   | 5,5  | »    | »    | 5,3                                                                         |
| N „ .....            | »   | »    | 9,9  | »    | 9,9                                                                         |
| Br „ .....           | »   | »    | »    | 28,1 | 28,2                                                                        |

Ce corps n'est pas nouveau. Bischoff <sup>(1)</sup> l'a obtenu dans l'action du brome sur une solution alcoolique d'acide cyanhydrique, Hantzsch <sup>(2)</sup> dans l'action de l'amalgame de sodium sur une solution étherée d'uréthane dibromée. Ces auteurs lui attribuent un point de fusion un peu inférieur :  $143^{\circ}$ .

SOLUTION AQUEUSE D'ALDÉHYDE BROMÉE :  $\text{CH}^2\text{BrCH O}$ . — Pour établir en toute certitude la nature du produit précédent, j'ai cherché à en extraire l'aldéhyde bromée. Il suffit pour cela de le chauffer avec de l'acide sulfurique à 10 pour 100 dans un appareil distillatoire. On recueille ainsi l'aldéhyde en solution aqueuse.

Cette solution a une odeur piquante très prononcée, rappelant un peu celle du formol. Elle réduit très énergiquement la liqueur de Fehling. Elle est neutre aux réac-

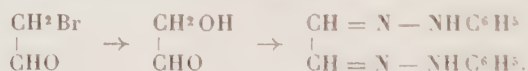
(<sup>1</sup>) BISCHOFF, *Ber. der d. ch. G.*, t. V, 1872, p. 85.

(<sup>2</sup>) HANTZSCH, *Ber. der d. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 1253.

tifs colorés et ne précipite l'azotate d'argent à l'état de bromure qu'après traitement par les alcalis.

Traitée par l'uréthane, après addition d'un peu d'acide bromhydrique (ou chlorhydrique), elle redonne un abondant précipité du produit de condensation étudié plus haut.

Pour identifier plus complètement cette solution, j'ai répété avec elle, le travail de Fischer et Landsteiner <sup>(1)</sup> : transformation en aldéhyde glycolique par la baryte, puis en osazone du glyoxal par la phénylhydrazine :



Les résultats obtenus ont été de tout point conformes à ceux des auteurs allemands. L'osazone obtenue, bien cristallisée, est identique à la leur ; point de fusion 169°-170°. J'ai dosé l'azote qu'elle renferme :

0<sup>g</sup>,1276 ont donné 26<sup>cm</sup>³,1 N ;  $t = 19^{\circ},4$  ;  $H = 761^{\text{mm}}$ .

|                 | Trouvé. | Calcule<br>pour<br>C <sup>14</sup> H <sup>14</sup> N <sup>4</sup> . |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 23,4    | 23,5                                                                |

## CONCLUSIONS.

J'ai obtenu, au cours de cette étude, un certain nombre de résultats très simples dont je me suis efforcé de montrer plus haut la portée théorique.

Je donnerai ici un résumé rapide des principaux faits acquis :

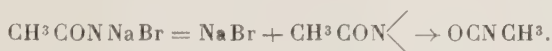
1. J'ai isolé des composés assez singuliers qu'on obtient en remplaçant les 2<sup>at</sup> d'hydrogène du groupement fonc-

(1) FISCHER et LANDSTEINER, *Ber. der d. ch. G.*, t. XXV, 1892, p. 2552.

tionnel des amides, successivement par du brome (ou du chlore) et par du sodium.

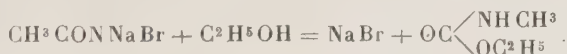
Le type de ces composés est l'acétamide bromée-sodée  $\text{CH}_3\text{CONaBr}$ , qu'on peut considérer jusqu'à un certain point comme le sel de sodium de l'acétamide bromée  $\text{CH}_3\text{CONHBr}$ .

2. J'ai montré que ces corps se dédoublent spontanément (ou par une faible élévation de température) en bromure de sodium et en un complexe qui se transforme immédiatement en éther isocyanique,

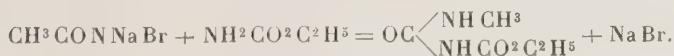


La transposition d'Hofmann est ici réalisée sous la forme la plus simple qu'on ait jamais observée, et aussi étroitement localisée que possible.

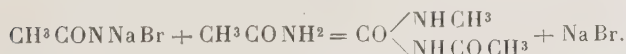
3. Les mêmes dérivés bromés-sodés réagissant sur l'alcool fournissent des éthers carbamiques substitués :



4. Avec les uréthanes, on obtient par une réaction analogue, une série de composés nouveaux pour lesquels j'ai proposé le nom général d'*éthers uréocarboniques* :



5. Les amides réagissant sur leurs propres dérivés bromés-sodés fournissent des uréides du type

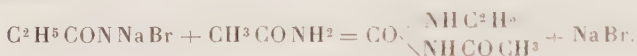


On retrouve là, sous une forme nouvelle, avec un mé-

canisme facile à comprendre, les premiers résultats obtenus par Hofmann.

J'ai pu généraliser ces résultats en étudiant l'action des amides sur les dérivés bromés-sodés d'autres amides.

On obtient ainsi des uréides du type  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NHR}_1 \\ \backslash \text{NHCOR}_2 \end{smallmatrix}$  dans la constitution desquelles entrent deux amides différentes :



6. L'oxaméthane traitée par l'acétamide bromée et la potasse subit une transposition tout à fait analogue à celle qu'on observe avec les amides d'un type plus simple. Il se forme de l'uréthane et l'uréide oxalocarbonique



7. L'éther malonique donne avec l'acétamide bromée-sodée une réaction un peu différente des précédentes, l'amide étant régénérée, en même temps que l'éther malonique subit une condensation particulière.

8. Accessoirement, j'ai montré que l'action du brome sur l'éther aqueux fournit de l'aldéhyde monobromée :



Ce Travail a été fait au laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, où j'ai trouvé l'accueil le plus cordial. Je suis heureux de remercier à cette place M. Lespieau, directeur, dont les témoignages d'estime et de sympathie m'ont toujours vivement touché.

M. Simon n'a cessé de me prodiguer ses affectueux conseils, et si j'ai pu mener à bien ce Travail, c'est à lui

surtout que je le dois. Qu'il veuille bien croire à ma profonde gratitude.

Je prie M. Wallerant, professeur de Minéralogie à la Sorbonne, de vouloir bien agréer l'hommage de ma vive reconnaissance. Ses conseils m'ont été toujours précieux et ses paroles d'encouragement ont été plusieurs fois pour moi un grand réconfort.

Qu'il me soit permis aussi de remercier M. Haller, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences, de l'accueil bienveillant que j'ai toujours trouvé près de lui.

*Vu et approuvé :*

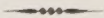
Paris, le 7 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 7 mai 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
L. LIARD.



---

## SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Étude de la polarisation rotatoire dans les cristaux  
biaxes.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 7 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 7 mai 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



---

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,  
45414 Quai des Grands-Augustins, 55.

---

N